

ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ
ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Минск
БНТУ
2020

УДК 621.793

Технология формирования износостойких покрытий на железной основе методами лазерной обработки / О. Г. Девойно [и др.]. – Минск : БНТУ, 2020. – 280 с. – ISBN 978-985-583-596-8.

В монографии приведены данные о методах, технологиях и материалах, применяемых для создания износостойких покрытий как с целью восстановления изношенных поверхностей, так и для формирования износостойких покрытий на новых деталях. Подробно рассмотрены вопросы формирования покрытий газотермическими способами, которые обладают рядом существенных преимуществ при использовании в крупномасштабном производстве. Дополнительно повысить износостойкость газотермических покрытий можно путем воздействия лазерного луча.

Табл. 53. Ил. 79. Библиогр. 290 назв.

Рекомендовано к изданию научно-техническим советом
Белорусского национального технического университета
(протокол № 9 от 18 сентября 2020 г.)

Авторы:

*О. Г. Девойно, М. А. Кардаполова, А. С. Калиниченко,
В. В. Жарский, А. Г. Василенко*

Рецензенты:

д-р техн. наук, профессор, начальник научно-технического центра
ГНУ «ОИМ НАН Беларуси» *В. Л. Басинюк*;
зав. кафедрой «Металловедение в машиностроении» БНТУ,
д-р техн. наук, профессор *В. М. Константинов*

ISBN 978-985-583-596-8

© Белорусский национальный
технический университет, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	11
1.1. Методы упрочнения – восстановления деталей узлов трения путем создания защитных покрытий	11
1.2. Лазерная обработка	28
1.3. Формирование связи покрытия и основы	46
1.4. Технологии лазерного легирования порошковых покрытий	47
1.5. Перспективные материалы для получения износостойких защитных покрытий	53
ГЛАВА 2 ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	67
2.1. Оборудования для плазменного напыления и последующей лазерной обработки	67
2.2. Математическое обеспечение проведения исследований	72
2.3. Исследование микроструктуры, определение микротвердости и пористости	82
2.4. Методика определения прочности сцепления покрытия и основы	87
2.5. Методика определения микрогеометрии покрытий	89
2.6. Рентгеноструктурный анализ оплавленных поверхностей	91
2.7. Исследование износостойкости покрытий после лазерного оплавления	94
2.7.1. Методика определения интенсивности изнашивания	94
2.7.2. Методика определения коэффициента трения покрытия в условиях трения без и со смазочным материалом	100
2.8. Исследование окисляемости порошковых материалов в процессе напыления	104

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ УПРАВЛЕНИЯ ЕЮ ПРИ ОПЛАВЛЕНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО СЛОЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ.....	105
3.1. Физические основы и методика расчета энергии адгезии покрытия.....	105
3.2. Алгоритм расчета энергии связи взаимодействующих атомов	120
3.3. Физико-химические процессы, происходящие в покрытии при его оплавлении. Методика расчета времени раскисления поверхностей при воздействии теплового источника	126
3.4. Экспериментальная проверка влияния времен воздействия лазерного луча на качество газотермических покрытий	133
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОСЛЕДУЮЩУЮ ЛАЗЕРНУЮ ОБРАБОТКУ	140
4.1. Выбор материалов для создания износостойких покрытий	140
4.2. Выбор компонентов для лазерного легирования	143
4.3. Технология термического напыления	149
4.3.1. Оборудование для газотермического напыления	149
4.3.2. Отработка режимов газотермического напыления.....	151
4.4. Анализ химических превращений, происходящих в покрытиях в процессе лазерного легирования боридами.....	158
4.5. Исследование влияния параметров лазерной обработки и легирования на микротвердость и микроструктуру износостойких покрытий.....	166
4.6. Исследование влияния параметров лазерной обработки на структуру и химический состав получаемых покрытий.....	174

4.7. Влияния режимов лазерной обработки на фазовый состав покрытий	177
4.8. Исследование микроструктуры оплавленных покрытий	183
4.9. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ покрытий.....	192
4.10. Исследования твердости оплавленных покрытий.....	195
4.11. Влияние гранулометрического состава поглощающих покрытий на производительность лазерной обработки.....	199
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	202
5.1. Исследование влияния параметров лазерной обработки на интенсивность изнашивания покрытий в условиях сухого трения и при наличии смазочного материала.....	202
5.1.1. <i>Триботехнические свойства в условиях сухого трения..</i>	<i>202</i>
5.1.2. <i>Особенности изнашивания при наличии смазочного материала</i>	<i>219</i>
5.2. Исследование относительной коррозионной стойкости железных покрытий.....	221
5.3. Определение оптимальных размерных параметров покрытия и обмазки под последующее лазерное оплавление.....	225
5.4. Разработка математической модели и экспериментальные исследования влияния параметров лазерной обработки и концентрации бора на прочность сцепления покрытия и основы	227
5.5. Исследование влияния режимов лазерного оплавления на микрогеометрию покрытий	238
5.6. Исследование влияния параметров лазерной обработки на пористость покрытий и ударную вязкость.....	241
5.7. Практическая реализация разработанных технологий	247
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	254

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время инженерия поверхности играет все более возрастающую роль в получении изделий с заданным уровнем поверхностных свойств. Для придания особых свойств поверхности изделий, при сохранении свойств основного материала, применяются разнообразные технологии и методы: покраска, плакирование поверхности смолами и различными компаундами, электронное лучевая обработка, ионная обработка, газопламенная обработка, пламенное покрытие, воздействие лазерного луча. Все эти технологии имеют свою область применения, но применительно к деталям машиностроительного назначения наибольшее распространение получили плазменные и лазерные технологии.

Особенностями плазменных и лазерных технологий являются производительность, гибкость, возможность обрабатывать изделия практически любых размеров и геометрии, создание покрытий из различных материалов, включая керамику и полимеры. Еще одним важным моментом является работа без создания особой атмосферы (на воздухе). Также отличительной особенностью лазерной обработки является возможность транспортировки лазерного луча на достаточно длинное расстояние. Несмотря на достаточно большой накопившийся опыт использования плазменных технологий все еще существует ряд вопросов, требующих своего разрешения. Это обусловлено большим разнообразием составов покрытий, включая керамические, композиционные и их сочетания. Новую страницу в исследованиях особенностей плазменного нанесения покрытий открывают и наноразмерные материалы. Поэтому важно развитие научных знаний в области создания функционально ориентированных, в том числе наноструктурированных, антифрикционных материалов и покрытий, обладающих качественно новым комплексом служебных свойств, что является важным аспектом для практического применения в современном машиностроении.

Существенный интерес представляет и сочетание плазменных и лазерных технологий, расширяющих возможности по созданию покрытий с широкой гаммой свойств. В этом случае возможна замена дефицитных материалов, из которых изготавливаются ответственные детали машин, обычными углеродистыми и низколегированными сталями за счет создания покрытий с высоким комплексом

физико-механических свойств. Область применения газотермического и, в частности, плазменного напыления ограничивается слабой адгезией формируемых покрытий к основе. Оплавление традиционными методами полученных покрытий для повышения их адгезии способствует нагреву всей детали, что приводит к ее разупрочнению и деформации, что особенно недопустимо при упрочнении или восстановлении нежестких деталей. Применение лазерной технологии для восстановления изношенных поверхностей или создания покрытий сдерживается отсутствием приемлемых для массового производства технологических способов подачи присадочного материала в зону лазерной обработки. Поэтому практический интерес вызывает лазерное оплавление (плакирование) предварительно нанесенных на подложку плазменных покрытий. После лазерной обработки плазменных покрытий, формируется слой с существенными изменениями структуры, высокими значениями физико-механических и эксплуатационных характеристик. Оптимальный комплекс свойств материала почти всегда представляет собой компромисс между требуемыми характеристиками поверхности (износостойкость, стойкость против коррозии и др.) и необходимыми объемными показателями (механическая прочность, вязкость и др.). Поэтому изделие с оптимальными свойствами может быть получено созданием гетерогенных структур в результате поверхностной обработки.

Наряду с решением общих проблем создания качественных защитных покрытий перед исследователями поставлена задача оптимального выбора материала покрытия, разработки и внедрения новых дешевых и недефицитных износостойких материалов с высокими технологическими свойствами.

Применяемые в большинстве случаев при создании защитных покрытий никельхромборкремниевые сплавы хотя и имеют высокую эффективность при упрочнении деталей, но обладают одним существенным недостатком – высокой стоимостью. Поэтому различные исследователи рекомендуют для решения этих проблем использовать самофлюсующиеся порошки на основе железа.

Несмотря на перспективность применения самофлюсующихся порошков практически отсутствуют сведения об их применении в технологии получения износостойких покрытий, а также отсут-

ствуют исследования формирования структуры и свойств таких покрытий, в частности, после лазерного оплавления.

В настоящей работе приводятся результаты по разработке технологии лазерного оплавления предварительно сформированных плазменных покрытий из самофлюсующихся эвтектических боросодержащих сплавов на основе железа.

Восстановление изношенных деталей позволяет достичь высокого уровня экономической эффективности (стоимость восстановленных деталей составляет 10–40 % от стоимости новых деталей) [1, 2].

Среди процессов изготовления и восстановления деталей машин все более важную область начинают занимать процессы газотермического напыления порошковыми материалами. Это обусловлено несколькими причинами, в частности, тем, что метод газотермического напыления позволяет наносить покрытия из широкой номенклатуры материалов [3–11]. Среди материалов, используемых для напыления, большое место занимают самофлюсующиеся порошки на основе никеля и кобальта, состав которых обеспечивает формирование износостойких покрытий с высоким комплексом физико-механических свойств, но их существенным недостатком является высокая стоимость. В связи с этим весьма актуальной является замена указанных порошков на самофлюсующиеся порошки на основе железа.

С этой точки зрения представляют интерес методы лазерной термообработки, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными видами поверхностного упрочнения. К ним относится локальность воздействия и возможность точного дозирования энергии, что позволяет производить упрочнение и восстановление рабочих зон без объемного разогрева деталей.

Кроме того, для лазерной обработке важна отражающая способность поверхности. Нанесение поглощающих покрытий, таких как сажа, гуашь и т.п., существенно увеличивает коэффициент поглощения.

Лазерная химико-термическая обработка (ЛХТО) позволяет заменить поглощающее покрытие тонким слоем легирующих веществ с целью повышения и варьирования физико-механических и эксплуатационных свойств покрытий. Повышение эксплуатационных характеристик получаемых покрытий при лазерном легировании достигается не только структурными превращениями, но и за счет создания нового сплава с отличным от матричного материала хими-

ческим составом [12]. Лазерный нагрев с оплавлением поверхности позволяет вводить дорогие и дефицитные легирующие элементы в небольших количествах только в тонкие поверхностные слои наиболее ответственных частей изделий. При этом вводятся могут не только атомы того или иного элемента, но и различные химические и интерметаллические соединения в качестве упрочняющих и других фаз [13–15].

Основой экономики белорусской промышленности являются химические технологии: нефте- и газопереработка, производство удобрений и др. Основные производственные процессы этих отраслей имеют непрерывный характер, т.е. заключаются во взаимодействии потоков реагирующих веществ. Поэтому одним из основных видов оборудования для реализации процессов этого класса является насосно-компрессорное оборудование. Важная проблема при его работе – высокая долговечность деталей, образующих подвижные узлы сопряжения высокой точности. Детали такого рода (валы, оси, штоки и т.п.) должны обладать комплексом рабочих характеристик:

- материал детали в объеме должен сочетать высокий уровень прочности и вязкости, поэтому детали такого рода изготавливаются из средне- и высоколегированных сталей класса улучшаемых;

- приповерхностные объемы детали должны обладать высокой твердостью и износостойкостью, причем толщина этого слоя существенно превышает толщину покрытий, которые могут быть созданы обычными методами поверхностного упрочнения, например, химико-термическая обработка (ХТО), к тому же современные методы ХТО требуют сквозного высокотемпературного нагрева (до 1000 °С и выше), что не позволяет сохранить свойства сердцевины.

Применение лазеров для оплавления покрытий позволяет избежать отрицательных явлений, имеющих место при использовании неконцентрированных источников нагрева (объемный, высокотемпературный разогрев деталей усиливающий процессы отпуска и рекристаллизации, приводящие к разупрочнению материала основы, значительные температурные деформации) [16].

Таким образом, применение лазера [2] связано, во-первых, с использованием высоких скоростей охлаждения для получения новых метастабильных фаз, а во-вторых, с формированием поверхностных слоев, эквивалентных объемным. Его реализуют обычно в том случае, когда легирование производится с использованием дорогих,

имеющих стратегическое значение элементов. Поверхностным легированием достигается экономия дефицитного сырья, поскольку достаточно ввести небольшое количество добавок в тонкий поверхностный слой, чтобы существенно изменить его свойства. ЛХТО применяют для упрочнения поверхности покрытия, устранения его дефектов (поры, микротрещины) и получения требуемого рельефа (волнистость, шероховатость) для повышения прочности сцепления покрытия с основой, изменения физико-механических, химических, электромагнитных свойств поверхности, образования в поверхностном слое метастабильных фаз определенного состава, в том числе новых металлических сплавов, которые невозможно получить другими методами вследствие несовместимости их с жидкой фазой, для повышения глубины легированного слоя и т.п.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ С ЗАДАНЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

1.1. Методы упрочнения – восстановления деталей узлов трения путем создания защитных покрытий

Вопросы формирования поверхности изделий с заданными свойствами имеют значительный научный и практический интерес, поскольку для большинства деталей особые требования предъявляются именно к поверхности. Например, износостойкость, жаропрочность, коррозионная и эрозионная стойкости и т.д. При этом можно выделить два больших направления в инженерии поверхности: 1 – восстановление изношенных поверхностей, при котором восстановленный слой имеет свойства не ниже, чем у исходного материала; 2 – создание покрытий с высокими эксплуатационными свойствами на изделиях из недорогостоящих материалов. В обоих случаях идет разговор об увеличении срока службы деталей машин и узлов трения, а также их надежности, что способствует снижению издержек производства и повышению конкурентоспособности.

Повышение требований техники и промышленности к свойствам поверхностных слоев вызывает необходимость создания композиционных многокомпонентных покрытий, включающих в свой состав химические соединения различных металлов. Применение таких покрытий обеспечивает получение на рабочей поверхности слоя, обладающего, наряду с хорошей прирабатываемостью, еще и широким комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Кроме того, для обеспечения высокой стойкости к износу и образованию трещин материалы покрытия должны обладать совокупностью трудносовместимых качеств – иметь высокие показатели твердости, прочности и пластичности. Это позволило бы восстанавливать и упрочнять детали, имеющие ограниченный запас усталостной прочности, в том числе достаточно большую номенклатуру деталей оборудования нефтехимических производств, работающих в условиях высоких температур, ударных нагрузок и трения.

Для направленного изменения физико-механических характеристик рабочих поверхностных слоев с целью повышения их эксплуатационных свойств используются различные технологические ме-

тоды, которые осуществляют изменение структуры, состава и полную замену материала поверхности, и которые можно разделить на три группы [5] (рис. 1.1):

1. Способы повышения свойств без изменения химического состава поверхности.

К ним относятся технологии поверхностного пластического деформирования и поверхностной закалки.

2. Методы повышения свойств при частичном изменении химического состава поверхностей.

3. К этим методам относится химико-термическая обработка и диффузионное одно- и многокомпонентное насыщение.

4. Технологии создания покрытий на изделиях, существенно отличающихся по химическому составу от базового материала.

Способы и технологии первых двух групп достаточно широко и эффективно применяются для упрочнения поверхностей трения в машиностроении. Технологии и способы, относящиеся к третьей группе, как и восстановление изношенных поверхностей деталей машин, достигается только путем нанесения специальных покрытий. В этом случае можно отказаться от дорогостоящих материалов основы, которая может выполняться из обычной углеродистой или низколегированной стали, а необходимые эксплуатационные свойства поверхностей обеспечивается высокими характеристиками материалов покрытия. Классификация наиболее широко применяемых методов создания покрытий приведена в табл. 1.1.

Наиболее изученным процессом упрочнения и восстановления деталей машин из стали и цветных металлов является электролитическое нанесение покрытий, в котором одно из первых мест для повышения износостойкости стальных изделий занимает хромирование [4]. В этом случае износостойкость деталей возрастает в 5–15 раз. Наибольшая толщина покрытия может достигать 8 мм при железнении, что позволяет эффективно применять этот метод и при восстановлении. Твердое никелирование применяют в основном для повышения износостойкости трущихся поверхностей деталей и коррозионной стойкости. К недостаткам этого метода следует отнести дефицитность и узкую номенклатуру компонентов электролита, ограничение уточняемых деталей размерами ванны.

С помощью химического осаждения (никелирование, хромирование, нанесение кобальта) получают покрытия на стальных изде-

лиях и на изделиях из известных металлов, которые повышают износостойкость и коррозионную стойкость упрочненных поверхностей [7, 8]. Способ химического осаждения проще и дешевле электролитического, так как не требует дорогого оборудования, однако этот метод непроизводителен, а применяемые кислые или щелочные растворы заметно ухудшают условия труда, кроме того толщина таких покрытий незначительна.

Метод осаждения материалов из газовой фазы получил большое распространение в технике нанесения защитных покрытий [10]. При этом постоянно расширяется номенклатура осаждаемых материалов, включая тугоплавкие карбиды. Применяемое оборудование относительно простое, а сама технология практически безотходная. Такой способ позволяет повышать стойкость режущих инструментов в 3–4 раза. Однако высокая температура покрываемой поверхности, взрывоопасность применяемой газовой смеси, содержащей водород, невысокая в ряде случаев адгезионная прочность и толщина покрытий присущие этому методу значительно ограничивают область применения газозащитных покрытий.

Покрытия из неметаллических материалов (лакокрасочные, полимерные) применяются в настоящее время в первую очередь для защиты деталей от коррозии и в декоративных целях [11]. Наносятся они пневматическим или электрораспылением, электроосаждением, методами окунания, обливания, наливом и т.п. и, как правило, затем не обрабатываются.

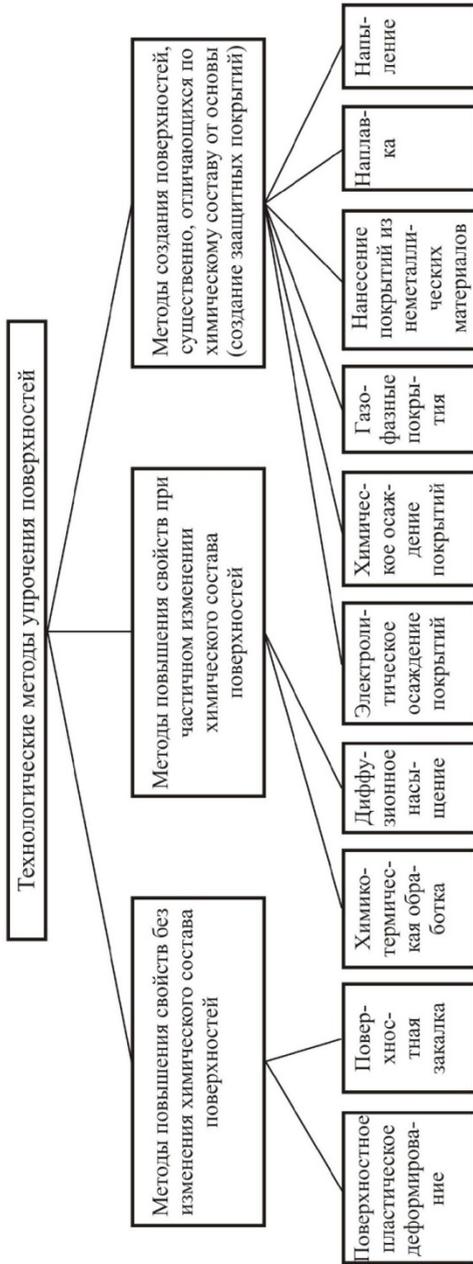


Рис. 1.1. Классификация технологических методов упрочнения поверхностей деталей машин

Таблица 1.1. Классификация и технологические возможности методов упрочнения – восстановления, путем создания защитных покрытий

№ пп	Метод упрочнения	Толщина покрытия, мм	Твердость покрытия или микротвердость	Характер связи или прочность сцепления, МПа	Назначение, область применения
1	2	3	4	5	6
1.	Электролитические покрытия: – хромирование	0,01–1,0	HRC 70 HB 1000–1100	металлическая связь	для повышения твердости, износостойкости и коррозионной стойкости, восстановление изношенных деталей, в декоративных целях
	– твердое никелирование	0,05–2,0	HB 550–650	—	для повышения износостойкости, защита от коррозии химической аппаратуры, восстановление изношенных деталей, в декоративных целях
	– осталивание	0,2–5,0	HB 120–600	—	для восстановления изношенных деталей, повышение износостойкости
	– эмалирование	0,001–0,012	600–700	металлическая связь	в декоративных целях
2.	Химическое осаждение покрытий: никелирование, хромирование, покрытие кобальтом	0,01–0,3	800–950	—	для защиты изделий от агрессивных сред, для повышения износостойкости и коррозионной стойкости

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
3.	Осаждение покрытий из газовой фазы	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$	40–180	до 22,0	в электронной промышленности, для повышения износостойкости режущего инструмента
4.	Нанесение покрытий из неметаллических материалов:	—	—	—	—
	– эмалирование	0,05–0,3	—	Ван-дер-Ваальсовая связь, металлическая связь, ковалентная связь	для защиты от коррозии, в декоративных целях
	– нанесение металлополимеров	0,5–5	—	—	для защиты от коррозии, в целях теплоизоляции, электроизоляции, устранение неровностей
	– нанесение пластмасс	0,15–5 и выше	—	0,08–0,13	для защиты от коррозии, в целях теплоизоляции, электроизоляции, устранение неровностей
	– лакокрасочные покрытия	0,05–0,5	—	Ван-дер-Ваальсовая связь, ковалентная связь, металлическая связь	для защиты от коррозии, в декоративных целях
5	Наплавка: – ручная электродуговая	2,0–20 и выше	НВ 200–400 и более	металлическая связь	быстроизнашивающиеся детали машин с интенсивными нагрузками, детали работающие в условиях абразивного износа, для защиты от коррозии.

Продолжение табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
	– механизированная под слоем флюса	1,5–40	HВ 250–450	—	—
	– электрошлаковая	2,0–40 и более	HВ 500–650	—	детали с большим объемом износа
	– вибродуговая	0,3–3	HВ 500–650	металлическая связь	детали не допускающие большой деформации, для восстановления изношенных деталей, для повышения износостойкости
	– индукционная	0,03–2,5	ИВ 200–500	—	для повышения износостойкости, для восстановления, упрочнения деталей работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания
	– плазменная	0,5–10	HRC 30–60	—	—
	– микроплазменная	0,2–2		—	детали не допускающие деформаций
	– лазерная	0,5–5	HRC 30–65	—	—
6.	Напыление:			—	—
	– электродуговая металлизация	0,3–15,0	HV 800–1000	20–150	для повышения износо- и коррозионной стойкости
	– газопламенное	0,3–15,0	HВ 120–420 HV 600–800	до 50	для повышения износо- и коррозионной стойкости
	– плазменное	0,1–30,0	HV1000–2000	до 150	для повышения износо-, жаро-, коррозионной стойкости, в декоративных целях

Окончание табл. 1.1

1	2	3	4	5	6
	– высококачественное	0,2–3,0	HV 800–1000	50–100	для повышения износостойкости, окислостойкости
	– ионно-вакуумное	$5,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,0 \cdot 10^{-2}$, до 0,1	2500–3500	до 122,0	для повышения износостойкости, защитно-декоративные покрытия

Наиболее распространенными, отработанными и универсальными процессами упрочнения деталей машиностроения для создания защитных покрытий являются наплавка и напыление [13]. Эти методы нанесения покрытий особенно эффективны при восстановлении изношенных изделий, поскольку за счет получения на трущихся поверхностях специфических физико-механических свойств, отвечающих реальным условиям эксплуатации, обеспечивается после ремонта более 80 % ресурса детали [5]. Среди методов наплавки известны такие как ручная электродуговая и газовая, механизированная под слоем флюса, электрошлаковая, вибродуговая [5], индукционная, фрикционная, плазменная [16], микроплазменная [17] и лазерная [1]. Наиболее распространенной, более 40 % работ по восстановлению изношенных деталей машин, является в силу универсальности ручная электродуговая наплавка. Механизированная наплавка помимо восстановления успешно применяется и для упрочнения быстроизнашивающихся поверхностей, а ее производительность в 8–14 раз выше ручной наплавки.

При дуговой наплавке, как правило, на сравнительно недорогой основной металл наносят стали и сплавы, стойкие против различного вида износа. При этом необходимо контролировать проплавление основного металла, поскольку перемешивание основного и наплавленного металла может существенно изменить свойства последнего [18].

В работе [18] исследована микроструктура наплавленного электродуговым методом сплава системы Fe–Cr–C, полученного при одно-, двух- и трехслойной наплавке. Структура первого слоя наплавленного покрытия обладает наилучшей износостойкостью и

состоит из карбидов, а также из незначительной объемной доли карбидной эвтектики и остаточного аустенита. Микроструктура третьего наплавленного слоя с наихудшим сопротивлением износу состоит из большого количества первичных карбидов удлиненной и полиэдрической формы в карбидной эвтектике, объемная доля аустенита незначительна. Данный слой имеет высокую твердость, в его структуре очень мало пластичного остаточного аустенита, поэтому в процессе абразивного изнашивания может происходить вырывание карбидных частиц из хрупкой матрицы сплава, что снижает износостойкость трехслойной наплавки.

Электрошлаковую наплавку целесообразно использовать при нанесении большого количества металла, при этом снижается расход флюса, перемешивание материалов покрытия и основы, а вибродуговую – если требуется получить покрытие без значительных деформаций детали, т.к. в этом случае процесс идет практически без прогрева основного металла. Однако наплавленный слой имеет значительную пористость, неоднородную твердость и высокое значение остаточных растягивающих напряжений. Индукционная наплавка характеризуется незначительной глубиной проплавления основного металла и минимальным временем его нагрева, который производят с помощью индуктора, подключенного к генератору токов высокой частоты. При плазменной наплавке в первом слое можно также уменьшить долю основного металла до 5 %, изменяя величину тока, напряжения и скорость движения плазмотрона.

Наряду с преимуществами традиционных методов наплавки, а именно: возможностью нанесения покрытий большой толщины с гарантированной прочностью сцепления с основой, высокой производительностью процесса, существуют и недостатки, ограничивающие их широкое применение в производстве, основными из которых являются [19]:

1. ухудшение свойств наплавленного слоя из-за перехода в него элементов основного металла;
2. коробление изделия, вызываемое высокими напряжениями;
3. трудность наплавки мелких изделий сложной формы.

Применение методов напыления позволяет устранить или ослабить эти недостатки. В зависимости от источника энергии, используемого для расплавления наносимого материала, можно отметить

такие технологии, как электрометаллизационные, газопламенные, плазменные, детонационные, высокочастотные, термовакуумные и др. [5, 20, 21].

Электродуговая металлизация основана на расплавлении проволоки за счет тепла электрической дуги и переноса этого материала на поверхность стали [22]. И хотя электродуговая металлизация является высокопроизводительным процессом, однако при малых скоростях подачи проволоки происходит перегрев, окисление и выгорание значительного количества легирующих элементов материала покрытия. Кроме того, использование проволоки для напыления и незначительная прочность сцепления в ряде случаев (до 20–30 МПа) сужает область применения данного метода.

Детонационное напыление заключается в образовании направленного потока дисперсных частиц расплываемого разогретого материала за счет ударной волны, возникающей при взрыве газовой смеси [23, 24]. Получаемое при этом покрытие, в качестве материала которого используются, в основном, тугоплавкие карбиды, оксиды и их смеси, обладает высокой плотностью и прочностью сцепления с подложкой. К недостаткам этого метода относится: высокая стоимость оборудования, шум и низкая производительность процесса.

При высокочастотном напылении [25] помещенный в индуктор стержень нагревается и расплавляется вихревыми токами. Расплавленный металл расплывается струей сжатого воздуха или инертного газа и наносится на обрабатываемую деталь, образуя высокую прочность сцепления с основой при малой пористости. Однако производительность данного способа невысока.

Ионно-вакуумное напыление [26, 27] – относительно новый метод нанесения тонких пленок, который обеспечивает высокую энергию расплываемых тугоплавких частиц (до 100 КэВ) для ионного внедрения, что позволяет получать покрытия с хорошей адгезией к детали и высоким уровнем свойств. Как правило, эти покрытия наносят на тщательно подготовленные поверхности без последующей обработки. Но малая их толщина и высокая стоимость оборудования значительно ограничивают внедрение данного способа.

Среди разнообразных технологий нанесения покрытий за последнее время интенсивное развитие получила группа газотермических методов, к которым относятся: газопламенное напыление,

электродуговая металлизация, детонационное, плазменно – дуговое и плазменное напыления [5, 20–22, 28, 29]. Это обусловлено несколькими причинами, в частности, тем, что метод газотермического напыления позволяет наносить очень широкую номенклатуру материалов [30–35]. В их основе лежит единый принцип формирования защитного слоя из дискретных частиц материала, нагретых и ускоренных струей высокотемпературного газа [31, 32]. Структура покрытий, получаемая этими методами слоистая, образована дискретными частицами с более или менее выраженными границами раздела [32].

Преимущества данных методов включают:

1. равномерное покрытие можно напылять как на большую площадь, так и на ограниченные участки изделий;
2. отсутствие деформаций основы;
3. высокая производительность;
4. высокий уровень физико-механических и эксплуатационных характеристик полученных покрытий.

Одним из наиболее универсальных процессов является газопламенное напыление, при котором используется тепло, выделяющееся при сгорании смеси различных горючих газов. Процесс включает в себя расплавление напыляемых материалов газовым пламенем и последующим распылением их сжатым газом. Источником тепловой энергии является газовое пламя, образующееся в результате горения смеси кислород – горючий газ (ацетилен, природный газ, пропан-бутан, водород и др.). Напыляемый материал подается в высокотемпературную зону пламени в виде порошка, стержней или проволоки. Газопламенное напыление отличается от других методов напыления простотой и мобильностью установок, возможностью осуществлять технологический процесс в полевых условиях. В связи с этим оно находит широкое применение при восстановлении изношенных деталей, нанесении антикоррозионных покрытий на конструкции и крупногабаритные изделия [31, 34, 35].

Основным недостатком данного метода является низкое качество покрытий из-за относительно невысоких скоростей напыляемых частиц и большого содержания окислов в покрытии. Значительно ограничивают применение газопламенного напыления низкое теплосодержание струи и малый процент использования напыляемого материала. Необходимость зажигания и регулирования пламени

вызывает неудобства работы с аппаратурой и затрудняет автоматизацию процесса [35].

При электрометаллизационном напылении проволока плавится электрической дугой и расплавленный металл распыляется сжатым газом. Распыление сжатым воздухом приводит к значительному выгоранию и окислению компонентов. Электродуговая металлизация представляет собой наиболее экономичный из газотермических методов нанесения покрытий. Степень полезного использования энергии в этом случае достигает 60–70 % (вместо 5–8 % при газопламенной проволочной металлизации). Удельный расход энергии при использовании стационарных дуговых металлизаторов (сила тока до 1200 А) составляет 0,3–1,3 кВт/кг. Толщина покрытия может достигать 20 мм.

Электродуговая металлизация получила широкое распространение для нанесения антикоррозионных покрытий и восстановления изношенных деталей. Недостатками электродугового способа являются значительные потери распыляемого металла из-за большого конуса распыла, а также низкое качество покрытия, связанное с пористостью и большим количеством окислов [32, 35].

Детонационное напыление заключается в нанесении покрытий порошковыми материалами под действием детонации, возникающей при взрыве горючих газов, которые ускоряются и выбрасываются на восстанавливаемую поверхность.

В этом случае металлический или металлизированный порошок наносится на матричную поверхность с помощью взрыва ацетиленокислородной смеси. Образование газопорошковой смеси и ее взрыв происходят в специальной камере, куда порошок подается струей азота. При длительности каждого взрыва $\tau = 0,2$ с образуется слой толщиной примерно 6–8 мкм. Толщина многослойного покрытия достигает 0,01–0,4 мм.

Технологический процесс детонационного нанесения покрытий не оказывает заметного воздействия на микроструктуру основного материала вследствие локальности термического воздействия, в результате чего сама деталь редко нагревается до температуры выше 200 °С. При необходимости температуру поверхности снижают путем обдува углекислотой или воздухом, помещением детали на водоохлаждаемую подложку. Благодаря этому можно наносить покрытия на детали, изготавливаемые с большой точностью [33].

Основными недостатками детонационного напыления являются его относительно высокая стоимость и сложность оборудования, низкая производительность (до 1 кг/ч), необходимость работы в специальных помещениях. Хотя метод и обеспечивает качественное нанесение покрытий, тем не менее, как предварительная операция перед лазерным легированием он отличается сложностью реализации и высокой стоимостью [32, 33].

Плазменно-дуговое напыление применяется для повышения стойкости узлов машин или изделий, работающих в условиях абразивного воздействия рабочей среды при нанесении износостойких покрытий. В работе [35] изучены процессы получения покрытий плазменно-дуговым напылением с использованием композиционных порошков, состоящих из феррованадия и технического карбида бора. Выбор такого материала наряду с доступностью его компонентов обусловлен возможностью образования при его нагреве карбидов, боридов железа, боридов ванадия, по своим эксплуатационным свойствам не уступающих карбиду вольфрама [37]. Сформированные покрытия имеют гетерогенную структуру, состоящую из феррованадиевой матрицы с включениями боридов ванадия с микротвердостью около 19 000 МПа. Наличие вязкой основы и прочной, отличающейся высокой твердостью упрочняющей фазы – благоприятное сочетание, способствующее повышению стойкости покрытий к абразивному изнашиванию [36].

Плазменное напыление является наиболее перспективным из газотермических методов нанесения покрытий. Этот метод заключается в расплавлении наносимого материала с помощью высокотемпературной струи, образуемой плазменной горелкой, с последующим распылением расплава потоком ионизированного газа [38]. В качестве плазмообразующих материалов получили распространение вода и газы: аргон, гелий, чистый азот, а также их смеси [3, 35]. При плазменном напылении высокие температура (4000–15 000 К) и плотность мощности теплового потока струи (до 1010 Вт/м²) позволяют наносить широкую гамму порошковых материалов.

Преимущества плазменного напыления покрытий по сравнению с другими газотермическими способами восстановления и упрочнения деталей машин включают:

– возможностью нанесения покрытий из различных материалов: металлов, сплавов, оксидов, карбидов и других соединений;

– возможностью нанесения покрытий на большие и малые поверхности и изделия сложной формы;

– высокой производительностью процесса напыления, равномерностью нагрева порошкового материала и высоким коэффициентом его использования;

– сравнительной простотой управления энергетическими характеристиками плазмы в зависимости от требований технологии в процессе напыления, создающими хорошие предпосылки для автоматизации процесса;

– использованием газов, не содержащих кислорода, что уменьшает окисление напыляемого материала и материала основы;

– нагревом поверхности до сравнительно невысоких температур, что содействует сохранению особенности структуры и свойств материала основы [30, 32, 39].

Возможность нанесения плазменным методом широкой номенклатуры покрытий позволяет создавать на рабочей поверхности деталей слои с комплексом свойств, определяемым условиями эксплуатации деталей. Постоянно развиваются новые разновидности плазменного напыления, включая нанесение покрытий из субмикронных частиц или химических веществ в растворителе [38].

Плазменное напыление является высокотехнологичным и эффективным процессом. Для него характерны высокие энергетические характеристики плазменного потока, высокая скорость истечения ионизированного газа (в 5–7 раз выше, чем при газопламенном напылении), более высокая энтальпия плазмы и скорость передачи тепла по сравнению с газовым факелом, а используемые в качестве плазмообразующего газа инертные газы препятствуют сильному окислению материала покрытия в процессе напыления [22, 29, 40, 41]. Все это обеспечивает получение покрытий с высокими прочностными свойствами. При плазменном напылении восстанавливаемые или упрочняемые детали испытывают минимальные тепловые воздействия, что особенно эффективно для нежестких деталей, отсутствуют структурные превращения материала, возможно получение покрытий с минимальными припусками на механическую обработку. А ресурс восстановленных деталей при этом часто превосходит срок службы новых.

Но, несмотря на то, что плазменное напыление дает возможность создавать покрытия, обладающие повышенными физико-

механическими характеристиками, позволяющими значительно улучшать эксплуатационные свойства изделий, обычно не удается полностью реализовать его преимущества из-за значительной пористости покрытий и порой их низкой адгезионной прочности [3, 40]. Требования к эксплуатационным характеристикам деталей с покрытиями привели к тому, что в настоящее время сама операция напыления часто поставляет лишь полуфабрикат, а конечные свойства определяются главным образом последующей термообработкой [32]. Чтобы улучшить прочностные характеристики покрытий вводится их оплавление [15, 17].

Для повышения качества наносимых покрытий в последнее время часто применяют специальные самофлюсующиеся порошковые сплавы [42]. С целью увеличения прочности сцепления покрытия с основой газотермических покрытий из самофлюсующихся порошков на основе никеля и железа широко используются такие методы объемной обработки как оплавление газовой горелкой, в соляной ванне или в печи, а также ТВЧ [31, 34, 43–46]. Однако, при таких способах происходит интенсивный нагрев детали, что значительно изменяет структуру основы и вызывает коробление детали [47], а также возможно стекание покрытия [48]. Все это сдерживает успешное применение газотермического способа напыления самофлюсующего материала.

Наиболее часто применяется оплавление горелками. Сущность процесса обработки высокотемпературным пламенем горелки заключается в том, что нанесенный слой вместе с деталью нагревают до температуры, близкой к температуре плавления легкоплавких составляющих напыленного покрытия. Бор и кремний в составе покрытия благоприятствуют интенсивному раскислению поверхностных пленок на частицах материала покрытия одновременно во всем объеме покрытия, способствуют удалению из напыленного слоя в виде шлака окисных включений. Благодаря этому металл оплавленного покрытия приобретает способность смачивать поверхность основного металла и диффундировать в него [10, 44]. При оплавлении газопламенной горелкой разогрев струей пламени ведется до появления характерного блеска напыленного покрытия, после чего меняется зона воздействия газопламенной струи.

В результате газопламенного напыления и оплавления горелкой получена структура, представляющая собой мелкозернистую эвтек-

тику, состоящую из твердого раствора углерода, кремния и хрома в железе с вкраплениями борокарбидных кристаллов квадратной и прямоугольной формы. Были изготовлены опытные партии деталей автотракторной техники, прошедшие успешные производственные испытания [35].

Недостатком указанной технологии является то, что процесс контролируется субъективно оператором и качество покрытия во многом зависит от мастерства оператора.

При печном оплавлении отрицательным фактором является окисление покрытия и основного металла детали, которое интенсифицируется при температурах порядка 1300 К, имеющих место в процессе оплавления. Другим недостатком является необходимость точного поддержания температурного режима. Даже при минимальном перегреве происходит стекание покрытия. Трудность поддержания температуры усугубляется неравномерностью ее по печному пространству. Более эффективным является процесс оплавления в вакуумных печах при давлении порядка 10 – 1 м–10 – 2 МПа. Вакуумные печи позволяют более точно выдерживать температурный режим и предохранять изделия от окисления [30].

Основным недостатком описанных методов является значительный объемный разогрев деталей, во-первых, приводящий к их температурным деформациям, во-вторых, ликвидирующий исходную термообработку детали. Аналогичными недостатками, но в меньшей степени обладает и оплавление покрытий с использованием токов высокой частоты.

Нагрев токами высокой частоты (ТВЧ) осуществляется за счет теплового действия тока, индуцируемого в деталь, которую помещают в переменное магнитное поле [45]. При помещении металлического предмета внутрь катушки на его поверхности возникают вихревые токи, которые вследствие электрического сопротивления металла вызывают нагрев поверхности. Эффект нагрева возрастает с ростом напряженности поля и зависит от свойств материала и расстояния катушки от поверхности [46].

Указанный процесс имеет ряд существенных преимуществ: высокая производительность, бесконтактный подвод тепловой энергии, широкие возможности регулировки технологических режимов, проведение процесса на воздухе и т.д.

Однако индукционный нагрев имеет и недостатки. К основным из них относятся: более высокие расходы на энергоноситель и повышенные капитальные затраты на сооружение высокочастотных установок. Поэтому экономическая эффективность индукционного нагрева в каждом конкретном случае различна и в первую очередь определяется степенью реализации всех его преимуществ [46].

Разновидностью процесса оплавления ТВЧ можно считать метод центробежного индукционного припекания, с помощью которого можно припекать износостойкие слои на внутренние и торцевые поверхности втулок, шестерен, червячных колес [49–51]. Способ основан на быстром нагреве поверхности детали с помощью токов высокой частоты и последующем охлаждении нагреваемой поверхности. Преимуществами данного метода являются: высокая производительность; отсутствие выгорания углерода и других элементов; глубина обработки может довольно точно регулироваться; возможность автоматизации процесса. Основными недостатками центробежного припекания являются: необходимость нагрева всего изделия до температур спекания порошка; невозможность нанесения покрытий из материала с температурой плавления выше температуры плавления основы (детали), ограниченные размеры детали и др.

Для нанесения износостойких покрытий на плоские поверхности предложен способ электроконтактного припекания [45, 52]. Таким образом, можно получить практически беспористое, однородное по свойствам покрытие толщиной от 0,1 до 3 мм. По износостойкости оно на 10–15 % превосходит покрытие того же химического состава, полученное другими способами. Наиболее широко электроконтактное припекание применяется с целью повышения долговечности деталей дорожных машин, сельскохозяйственных агрегатов [53, 54].

Представляет интерес ряд методов нанесения износостойких покрытий на основе самофлюсующихся сплавов методами активации, позволяющими в ряде случаев формировать такие покрытия на рабочих поверхностях без объемного разогрева детали [54]. К методам активирования можно отнести:

1. химическое активирование – введение специальных добавок, снижающих окисление и восстанавливающих окисные пленки;
2. температурное активирование – ускоренный нагрев, предварительный нагрев поверхности заготовки, разогрев частиц порошка;

3. силовое активирование – приложение статического давления в процессе припекания, применение импульсов давления, взрывов, вибраций.

Максимальное значение износостойкости наблюдается при температурно-силовых режимах, применяемых для получения высокой микротвердости и микроискажений кристаллической структуры покрытий. В качестве нижней границы режимов температурно-силового воздействия приняты режимы, обеспечивающие пористость 1–2 %, а в качестве верхней – начало интенсивного припекания, процессов разупрочнения материалов покрытия.

Возможно также, оплавливать покрытие электронным лучом [44]. Однако такая обработка происходит в вакууме, должны быть соблюдены защитные меры против жесткого рентгеновского излучения, что значительно усложняет данную технологию.

Наиболее прогрессивным и эффективным методом оплавления газотермических покрытий, лишенным указанных недостатков и нашедшем промышленное применение, является оплавление лазерным излучением [1, 5, 47, 55, 56].

1.2. Лазерная обработка

Использование лазерного излучения как локального высококонцентрированного источника инфракрасного излучения открывает широкие возможности при модифицировании структуры и свойств поверхностных слоев металлических материалов. Помимо локальности, достоинством лазерной обработки является возможность непрерывного управления процессом: глубина нагрева уменьшается с увеличением интенсивности лазерного излучения, так как при этом происходит более быстрый нагрев поверхности, при малых плотностях потока и длительности времени облучения происходит значительная термодиффузия в основной металл, и возникающий температурный градиент недостаточен для быстрого охлаждения поверхностного слоя, которое необходимо для получения твердой структуры [57, 58].

Лазерная обработка является одним из методов получения покрытий, повышающих их прочность сцепления с основой с минимальным объемным разогревом детали и высокой локальностью нагрева. Применение лазерного излучения, позволяющего упроч-

нять и восстанавливать рабочие поверхности, в ряде случаев является единственно возможной технологией [59–63].

Основное преимущество лазерной обработки – быстрый нагрев тонкого поверхностного слоя, исключая необходимость тратить энергию на прогревание всего объема материала. Зона теплового воздействия сокращается до минимума. Искажения поверхности также незначительны в сравнении с другими методами обработки. Среди достоинств лазерной обработки следует отметить небольшие температурные напряжения, исключаяющие коробление деталей; возможность воздействия на труднодоступные места, использование любой газовой среды, отсутствие непосредственного механического контакта детали с элементами лазерной установки, возможность управления всеми параметрами процесса с помощью компьютера [64].

Методы лазерной обработки образуют группы, основанные на нагреве, плавлении и ударном нагружении материала в зависимости от плотности излучения лазера и времени его воздействия. Нагрев определяет такие процессы, как отжиг материалов, а также метод поверхностного лазерного упрочнения посредством фазовых превращений в твердом состоянии в поверхностных слоях металлов и сплавов очень быстрым нагревом и последующим охлаждением, а также упрочнение при закалке из жидкого состояния. Путем плавления можно осуществлять такие методы поверхностной лазерной обработки, как легирование, аморфизацию, плакирование, а также производить лазерную очистку зерен металлов и сплавов [60].

Но более широкое распространение из перечисленных способов получили закалка, легирование и наплавка, среди которых для достижения более высоких физико-механических и эксплуатационных характеристик поверхностного слоя в силу широких технологических возможностей выделяется лазерная наплавка с помощью CO_2 – лазеров, твердотельных или оптоволоконных лазеров [1, 65–68]. Получает развитие и применения мощных диодных лазеров для наплавки порошковых композиций [69]. Использование лазерного излучения для получения прочных, износостойких и защитных покрытий, может решить следующие проблемы [55]: создание износостойких и коррозионно стойких слоев на поверхности изделия, заплата пористости, увеличение адгезии и, как следствие, снижение требований к предварительной обработке, синтез новых соединений по-

сле проплавления подложки, которые при обычной технике нанесения покрытий не могут быть реализованы.

Лазерная закалка может происходить с оплавлением и без оплавления поверхности. В последнем случае микрогеометрия поверхности сохраняется, благодаря чему отпадает необходимость последующей механической обработки. При лазерной закалке без оплавления поверхности во время облучения лазером происходит сверхскоростной нагрев материала до температур, превышающих критические точки. Поскольку нагрев носит локальный характер, и зона нагрева окружена холодным металлом, а теплопроводность металла высокая, происходит быстрый отвод тепла, в результате чего скорость охлаждения превышает критическую для данной стали. Вследствие этого в зоне нагрева происходят фазовые и структурные изменения: образование аустенита, растворение карбидной фазы в процессе нагрева и превращение аустенита в мартенсит в процессе охлаждения.

При лазерной закалке с оплавлением за очень короткое время нагрева поверхностные слои нагреваются до высоких температур и расплавляются. В перегретом металле примеси успевают раствориться, если до этого они содержались в виде включений. Поскольку время нагрева, толщина расплавленного слоя и степень прогрева основного материала очень малы, охлаждение при кристаллизации жидкого слоя происходит с высокой скоростью – до 106 град/с. Такие скорости остывания примерно в 103 раз больше обычной закалки [70–74].

Лазерная закалка эффективна там, где требуются высокие прочность и износостойкость деталей. Эти свойства обработанных лазерным излучением сталей обеспечиваются за счет создания на поверхности изделия слоя с закаленной структурой, отличающейся от полученной при обычных способах объемной закалки [74]. Сопротивляемость изнашиванию после лазерной закалки хорошо коррелирует с распределением микротвердости по глубине зоны лазерного воздействия. Кривые относительной износостойкости практически не отличаются от кривых распределения микротвердости, представляя собой монотонно убывающие функции [75–80].

Результаты анализа триботехнических испытаний свидетельствуют о том, что лазерная закалка способствует повышению износостойкости поверхностных слоев, расположенных в зоне лазерного

воздействия. При этом степень повышения износостойкости по сравнению с исходным состоянием металла зависит от характеристик процесса обработки: наибольшая износостойкость отмечается при формировании на поверхности «белого слоя», а также структуры мелкодисперсного мартенсита с высокой микротвердостью. Достаточно высокий уровень триботехнических свойств может достигаться при формировании неоднородной структуры, состоящей из мартенсита и троостита [75–78, 81].

Лазерная наплавка предназначена для восстановления и упрочнения локальных участков на рабочих поверхностях различных деталей. Она основана на приплавлении с помощью сфокусированного лазерного излучения к основе материала, подаваемого в зону наплавки. Процесс лазерной наплавки позволяет обеспечить высокую прочность соединения с основой, которая почти на порядок выше, чем, например, при напылении.

Все методы лазерной наплавки можно разделить на две группы:

1. Газопорошковая лазерная наплавка.
2. Лазерное плакирование.

При газопорошковой наплавке происходит инжекция присадочного порошка в зону оплавления [67, 82, 83]. Причем, как указывают авторы [1], порошок подается как на предварительно оплавленную лазерным излучением подложку, так и непосредственно через столб луча, поглощая всю его энергию. При этом присадочный материал расплавляется, осаждается на расплавленные выступы нижележащей поверхности и постепенно формируется наплавленный валик. Его размеры, согласно [84], обычно составляют по высоте 0,5–2 мм, по ширине 1,2–2,6 мм, но возможно достигнуть размеров соответственно 3,15 мм и 9 мм. А последовательным наложением валиков можно получить слой различной высоты и ширины. Для транспортировки порошка обычно используется инертный газ – аргон или гелий, однако, если наносится самофлюсующийся сплав, то тип газа не влияет на формирование прочного износостойкого покрытия с минимальным количеством окислов.

При всей своей технологичности, минимальным тепловым воздействием на материал подложки, возможностью обработки деталей различной формы газопорошковая наплавка обладает и существенными недостатками. Коэффициент использования материала от 20 % с увеличением мощности может достичь только 70 % [85].

Однако, при этом коэффициент перемешивания материалов подложки и покрытия от 0,01 может увеличиться до 0,3, что приводит к ухудшению качества покрытия. А возникновение трещин и пористости в наплавленном слое [1] значительно снижает прочностные характеристики покрытия.

При лазерном плакировании предварительно нанесенное покрытие расплавляется лазерным излучением, а затем из расплава формируется слой при повышенных скоростях охлаждения [86].

Основные способы нанесения предварительных покрытий (придающего материала) включают:

Нанесение слоя в виде шликерной обмазки. Это наиболее простой способ, при котором на поверхность деталей наносят порошок со связующим материалом и оплавливают его лазерным лучом [83, 87, 88]. Однако выгорание связующего вещества ведет не только к экранированию лазерного излучения, но и к образованию по краям валика оголенных зон, что требует восстановления слоя пасты. Все это ограничивает толщину наплавленного слоя до 0,2 мм для получения сплошной оплавленной поверхности [87]. В качестве связующих материалов с небольшим сухим остатком авторы [88] рекомендуют цапон – лак, клейстер, спиртовой раствор канифоли или лак «Фурит–5М».

На обрабатываемую поверхность укладывают стержни или наматывают фольгу и затем оплавливают совместно с тонким слоем подложки [1, 86, 89]. Этот способ ограничивается составом наносимого материала, поверхностью обработки, невозможностью получения равномерного покрытия. Третьим способом лазерного плакирования можно считать воздействие излучением квантового генератора на предварительно нанесенные известными методами покрытия. При этом повышается плотность, адгезионная прочность покрытия, измельчается его структура. Как указывается в работе [90], при таком методе не требуется предварительная подготовка подложки перед нанесением и получается равномерное по толщине покрытие с однородной структурой.

Авторы [90] установили, что при воздействии лазерным излучением на электроискровое покрытие, улучшается его качество, а также увеличивается в 3–5 раз глубина проникновения легирующих элементов. Известно повышение адгезионной прочности электролитического хромового покрытия после лазерной термообработ-

ки [91]. Однако в настоящее время указанные методы лазерной наплавки, как уже отмечалось, еще не получили широкого и массового внедрения т.к. не налажено производство лазеров такого типа, а требуемая большая мощность на единицу площади не обеспечивается существующим оборудованием при равной производительности с процессом лазерной закалки [92]. Отсутствует также приемлемая для массового производства технология подачи при садового материала в зону обработки, что тоже одерживает использование лазерной наплавки [1].

Более широкое применение получил процесс оплавления лазерным излучением газотермических покрытий, с целью повышения их качества, адгезионной прочности, физико-механических и эксплуатационных характеристик [93, 94]. Так, в работе [10] указывается, что при оплавлении газопламенных хромоборникелевых покрытий, получается слой с дендритной структурой без пор, с качественным соединением с основой, а обработка детонационного покрытия из твердосплавного порошка ВК15 толщиной 0,5 мм заметно повысила чистоту поверхности с 50–60 мкм до R_z 10–20 мкм [95]. Именно комбинированная технология, включающая в себя сочетание газотермического напыления с последующей лазерной термообработкой полученных покрытий, в настоящее время находит все большее применение [96].

В качестве материалов покрытий подвергаемых лазерному оплавлению применяются в основном традиционные самофлюсующиеся сплавы на основе кобальта и особенно никеля (сплавы ПН–ХН80СР), исследованию которых посвящено достаточное количество работ [47, 65, 66, 83, 84, 96–99]. Перспективность использования операции лазерного оплавления заключается в том, что в этом случае имеется возможность провести процесс создания износостойкого покрытия с минимальным тепловым воздействием на основной металл и вместе с тем обеспечить прочную металлургическую связь покрытия с подложкой [1]. Так в работах [84, 100] показано, что прочность сцепления оплавленного покрытия системы Ni–Cr–B–Si с основой находится на уровне 280–390 МПа, что примерно равно прочности сцепления при индукционной наплавке и в 3–5 раз выше соответствующих значений при напылении покрытий. Авторы [101] также констатируют образование прочного сварного

соединения напыленного покрытия с подложкой при лазерном плавлении без деформации детали.

Лазерное переплавление газотермических покрытий из самофлюсующихся сплавов может осуществляться на глубину от 0,5 до 1,25 мм при мощности излучения 2–3,3 кВт и скорости сканирования луча 1,18–3 м/мин [66], что открывает хорошую перспективу при восстановлении деталей, но при оплавлении покрытий толщиной более 1 мм наблюдается повышенная склонность к трещинообразованию [102].

В процессе лазерного оплавления значительно изменяется структура покрытия. Так, если после газотермического напыления никельхромборкремниевого сплава, в матрице имеются карбиды и бориды размером от 40 до 160 мкм, то после лазерного переплава при плотности мощности излучения от 10 до 240 Дж/мм они имеют размеры не более 5–20 мкм, а разброс микротвердости полученного покрытия уменьшается по сравнению с наплавкой ТВЧ, при котором характерны грубые составляющие, от значений $H = 3780\text{--}23\,000$ МПа до $H = 7940\text{--}8900$ МПа [84].

В результате кристаллизации самофлюсующегося сплава в условиях значительного переохладения при лазерной обработке формируется мелкодисперсная структура, близкая к квазиэвтектической, в которой упрочняющие фазы растворены в матрице, образуя пересыщенный твердый раствор [103], причем распределение микротвердости по толщине наплавленного слоя практически не меняется и соответствует значению 8000 МПа [104]. Изменяя режимы лазерной обработки, можно менять и структуру оплавляемого покрытия, а, следовательно, и влиять на износостойкость покрытия, которая зависит от степени измельчения и глобуляризации частиц упрочняющих фаз, образующих мелкодисперсную квазиэвтектику [1, 96]. А возможность регулирования в широких пределах триботехническими характеристиками покрытий позволяет подбирать оптимальную совместимость с контртелом и тем самым решить ряд конкретных задач увеличения износостойкости пары трения.

Исследования проведенные авторами [84, 99, 105, 106] показывают значительное увеличение износостойкости самофлюсующихся газотермических покрытий после их оплавления лазерным излучением. Так авторы [105] указывают, что износостойкость сплава ПН–ХН80СЗРЗ после лазерной термообработки в условиях гранич-

ного трения при удельных давлениях 5–10 МПа в 2–3 раза выше, чем при оплавлении пропано-кислородным пламенем, а в работе [107] отмечается повышение износостойкости такого сплава в 8 раз, а сплава ПН–ХН80С4Р4 – до 10 раз по сравнению с оплавлением пропано-кислородным пламенем. Износостойкость лазерных наплавов самофлюсующихся материалов в условиях трения скольжения более чем в 10 раз выше по сравнению с ТВЧ [84, 106].

Все эти положительные моменты лазерного плакирования газотермических покрытий позволили успешно применять данную технологию при упрочнении – восстановлении деталей узлов внутреннего сгорания, таких как кулачки, узлов поверхности отверстий цилиндров, канавки под кольца и компрессионные кольца, гнезда и клапана [86], а также целый ряд деталей магистральных нефтяных насосов [105].

Процесс оплавления самофлюсующихся газотермических покрытий используется и за рубежом. Так фирма «Метко» оплавляет покрытия 10 кВт CO_2 – лазером. При этом уменьшается пористость, улучшается химическая чистота, за счет уменьшения содержания кислорода, и структурная однородность покрытия. Причем производительность процесса в 10 раз выше, чем при традиционных методах оплавления [4, 108].

Выше было показано, что литые эвтектические боросодержащие сплавы на основе железа с тугоплавкими фазами внедрения обладают сочетанием высоких эксплуатационных свойств, что определяет их успешное применение в качестве защитных покрытий для решения ряда практических задач в современном машиностроении [109]. Железные сплавы также применяются и в качестве присадочного материала при лазерной наплавке [84, 86]. И хотя после лазерного оплавления плазменных покрытий из таких материалов их износостойкость при определенных условиях может в 18 раз превышать износостойкость закаленной и цементованной стали 20Х [109], лазерная термообработка не самофлюсующихся железных сплавов связана с определенными трудностями. Так, в работе [84] указывается, что лазерная наплавка эвтектических сталей с упрочняющими фазами боридами и карбидами, такими как ВТН, ФТБ, ХВС и др., ведется, как правило, при больших коэффициентах перемешивания ($\gamma = 0,5$ и более), т.к. при малых значениях не происходит полного удаления окисных пленок и наблюдается несплавление

ние частиц и покрытия в целом с подложкой. А это ведет к изменению комплекса свойств самого покрытия и определенному тепловому воздействию на основу. Добавление же флюса в порошок не приводит к улучшению формирования, как это имеет место при дуговых методах наплавки, т.к. из-за высокой скорости процесса флюс не успевает всплыть на поверхность ванны расплава и в покрытии образуются поры и не сплавления. Все это позволяет рекомендовать железные самофлюсующиеся сплавы для успешного использования в операции лазерного оплавления.

Таким образом, лазерное оплавление газотермических покрытий из самофлюсующихся сплавов значительно изменяет их структуру и свойства, повышая как физико-механические, так и эксплуатационные характеристики, и позволяет вести технологию упрочнения – восстановления ряда деталей, которые другими традиционными методами не могут быть равнозначно обработаны. Однако, в настоящее время практически не исследовано влияние режимов лазерного оплавления на формирование структуры, физико-механических и эксплуатационных свойств таких покрытий из самофлюсующихся сплавов на основе железа.

Одним из недостатков применения в технологических операциях CO_2 – лазеров, что сдерживает процесс лазерной наплавки, является высокая отражательная способность металлическими поверхностями их излучения с длиной волны 10,6 мкм. Так, согласно [81], необработанная стальная поверхность может отражать до 50 % излучения, а механически обработанная или полированная поверхность, еще больше. Авторы [110] утверждают, что холодная стальная поверхность поглощает только 5 % излучения на длине волны 10,6 мкм. И хотя газотермические покрытия в этом отношении выгодно отличаются от металлов большой шероховатостью и неоднородностью структуры, что повышает поглощательную способность лазерного излучения при их оплавлении, для них отражение тоже является проблемой [4]. Этот факт можно перекрыть высоким уровнем генерируемой мощности, так как при этом даже за сравнительно малое время воздействия лазерного луча (порядка единиц секунд) поверхностное поглощение излучения значительно увеличивается, что связано с быстрым ростом температуры поверхности и окисной пленки [81, 111]. Однако, существующие технологические лазеры не всегда позволяют получить достаточно высокие ин-

тенсивности излучения, кроме того такой способ повышает удельную энергоемкость процесса, поэтому на практике с целью повышения производительности лазерной обработки применяют специальные методы или наносят различного рода поглощающие покрытия [5, 6], приводящие к понижению отражательной способности обрабатываемых поверхностей. Этого достигают созданием определенного микрорельефа поверхности, покрытием тонкой металлической и неметаллической пудрой или пленкой [111, 112], повторным направлением отраженного излучения специальным сферическим зеркалом, использованием подложки из тугоплавкого порошкового материала (песка) [1], нанесением кристаллических материалов, таких как окислы металлов или веществ на их основе (цветные гуаши), фосфатов, суспензий тонко молотых металлов с порошком углерода [113], нанесением таких веществ как: $K(\text{BiJ}_4) \cdot (2\text{H}_2\text{O})$, Na_2CO_3 , $\text{Zn}(\text{PO}_4)$, BiJ_3 , PbJ_2 [114].

Согласно [115] для заводских условий наиболее приемлемы покрытия из сульфата магния. Наилучшими же являются покрытия из окиси меди, графита и поликристаллического вольфрама. Авторы [116] утверждают, что наиболее эффективно применение сажевых покрытий и покрытий на основе Al_2O_3 , а авторы [117] рекомендуют использовать двуокись титана, окиси цинка, хрома и кобальта вместе со связующими силикатом натрия и КАХФС (фосфатные вещества). При этом эффективность поглощающих покрытий увеличивается в 2–3 раза, причем она зависит от степени дисперсности пигментов и наполнителей, входящих в покрытие. Если их размеры лежат в пределах 0–40 мкм, то глубина воздействия лазерного луча на 20–30 % выше, чем при использовании покрытий с частицами, размеры которых больше 40 мкм. На эффективность поглощения лазерного излучения оказывает влияние и толщина покрытий. Она должна соответствовать интервалу 10–20 мкм для более полной передачи энергии обрабатываемой поверхности.

Однако поглощающие покрытия в процессе лазерной обработки полностью не испаряются, а перемешиваясь с основным материалом покрытия, могут ухудшать его свойства. Неудаляемые остатки таких покрытий в некоторых случаях находятся и на обработанной поверхности, отрицательно сказываясь на ее качестве, и требующие их снятия, что очень часто возможно только механической обработкой [117].

При оплавлении газотермических покрытий лазерным излучением необходимо учитывать и трудности, связанные с большой их пористостью и неравномерностью распределения пор по объему, с наличием большого количества границ раздела с пленками окислов между частицами, неоднородностью структуры, что затрудняет теплоотвод вглубь покрытия, а значит ограничивает глубину проплавления, и, как следствие, уменьшает производительность лазерной обработки, а также создает большие трудности для управления технологическим процессом [4].

Качество покрытий обеспечивается довольно большим числом управляемых параметров, определяющих его эксплуатационные свойства, среди которых одним из наиболее значимых является выбор режимов для операции оплавления. Это связано прежде всего с тем, что именно температурно-временные условия лазерного переплава во многом определяют как физико-механические свойства и микрогеометрию поверхности, так и ее прочность сцепления. Подготовка поверхности достаточно изучена и влияет на прочность сцепления напыленного слоя. Операцию напыления целесообразно рассмотреть с учетом требований, вытекающих из последующей операции лазерного оплавления. Весьма важным параметром технологического процесса, оказывающим наряду с операцией оплавления максимальное управляющее воздействие на качество покрытия, является ввод легирующего материала. Данная проблема включает в себя два основных аспекта: 1) выбор легирующих компонентов; 2) способ их ввода.

Улучшение свойств газотермических покрытий из самофлюсующихся сплавов на основе железа достигается введением легирующих добавок. Легирующие добавки могут быть введены в покрытие в процессе операции оплавления. Опыт изменения химического состава поверхностного слоя в процессе лазерного оплавления накоплен при разработке технологии лазерного легирования.

Лазерная технология [79] с предварительным нанесением и последующим оплавлением обмазки характеризуется низким расходом материалов, экономия которых обеспечивается уточненным дозированием и наплавкой локальных (рабочих) участков деталей. Потери порошковых материалов по сравнению с известными газотермическими технологиями снижаются в 30–40 раз. При этом производительность не ниже, чем при дуговом, газопламенном и плаз-

менном напылении покрытий. В этом случае под воздействием лазерного излучения на первом этапе происходит нагрев покрытия вплоть до его плавления, а затем – проплавление материала основы за счет теплопроводности.

В качестве наплавочных материалов могут использоваться различные порошки, проволока, фольга. Одной из широко применяемых схем лазерной наплавки является лазерное оплавление паст или порошковых композиций, предварительно нанесенных на обрабатываемую поверхность. Более технологичными являются процессы лазерно-порошковой наплавки с подачей порошка непосредственно в зону обработки и процесс плазменно-лазерной наплавки. На детали методами газопламенной или плазменной металлизации наносится соответствующее покрытие, затем его подвергают лазерной обработке [60, 61].

По сравнению с традиционными методами наплавки лазерная наплавка обеспечивает высокую прочность сцепления наплавляемого слоя, минимальную зону термического влияния, значительное снижение остаточных деформаций и напряжений в детали, минимальное перемешивание наплавляемого материала с материалом основы, возможность наплавки на тонкостенные детали. Указанные преимущества лазерной наплавки достигаются за счет возможности локального ввода энергии и ее высокой концентрации, что обуславливает повышение скорости нагрева и охлаждения [60].

Более широкое распространение получает разработка способов оплавления защитных покрытий на основе самофлюсующихся сплавов с использованием лазерного нагрева, что стало возможным при создании мощных лазерных установок. Вследствие высокого качества покрытий, полученных наплавкой лазерным лучом, толщина дефектного слоя, обычно ликвидируемого при последующей механической обработке, невелика (порядка 0,1–0,2 мм). Благодаря этому, а также возможности регулирования толщины и твердости покрытий лазерная наплавка имеет ряд преимуществ по сравнению с технологиями, использующими электрическую дугу. Например, уменьшение в 2–3 раза припуска на механическую обработку позволяет экономить около 0,1 кг металла на 10^{-2} м² наплавляемой поверхности. При использовании лазеров мощностью более 2 кВт себестоимость покрытий любой толщины ниже, чем полученных гальваническим способом [118].

В работе [61] показано, что при выборе оптимального режима лазерной обработки важно не только хорошее проплавление порошковой смеси, но и расплавление образца для их надежной связи. С уменьшением скорости обработки возрастает экспозиционная доза излучения и соответственно увеличивается глубина проплавления основного материала. Подобным образом скорость перемещения лазерного луча влияет на глубину зоны термического влияния. Легирующие добавки по-разному воздействуют на глубину проплавления образца, что также необходимо учитывать при выборе режима лазерной наплавки для конкретно взятой порошковой смеси.

Недостатком процесса газопорошковой лазерной наплавки является возникновение трещин в наплавленном валике перпендикулярно к линии сплавления или под углом в 45° . Их появление обусловлено возникновением термических напряжений, превосходящих по величине предел прочности материала наплавки. Газопорошковая лазерная наплавка находит применение для упрочнения деталей с небольшими размерами зон упрочнения, таких как выпускной клапан двигателя, кольца и т.д. [119].

Лазерное плакирование применяется при необходимости минимального оплавления поверхности детали для наименьшего проникновения материала основы в плакирующий слой. Для лазерного плакирования применяют сплавы с высокой температурой плавления, наносимые на детали матрицы из материалов с достаточно низкой температурой плавления [71].

Независимыми параметрами процесса, которые определяют микроструктуру и однородность плакирующего покрытия, являются: мощность лазерного луча, скорость процесса (время взаимодействия), расход плакирующего порошка и метод его нанесения; размер, форма и характер распределения плотности мощности (модовая структура) лазерного луча, отражательная способность поверхности и тепловые свойства основы и плакирующего покрытия, в частности, температуропроводность и теплопроводность [120]. Следует отметить, что отношения между этими параметрами также могут влиять на общую структуру и химический состав плакирующего покрытия. Например, более высокие скорости охлаждения и, следовательно, более мелкозернистые микроструктуры могут быть получены в результате уменьшения мощности лазера и увеличения скорости процесса. Это по существу обусловлено сравни-

тельно небольшим объемом расплавленного материала, получаемым при таких условиях процесса и охлаждаемым холодной основой с более высокой скоростью.

Проведенные в работе [121] исследования показали, что ключевую роль в процессе лазерного плакирования играет соотношение между плотностью мощности лазера, размером и формой лазерного луча, так как эти параметры определяют величину плотности мощности, которая в свою очередь влияет на толщину и сцепление на поверхности раздела покрытия и основы. Однако для осуществления данного процесса в целях предотвращения окисления получаемых покрытий требуется дополнительное оборудование, обеспечивающее непрерывную подачу аргона, что не может не сказаться отрицательно на их стоимости.

Лазерное оплавление газотермических покрытий является одним из методов повышения прочности сцепления покрытия с основой, плотности, а также износостойкости газотермических покрытий [80, 122].

По данным работ [122, 123] лазерное оплавление является эффективным методом уменьшения микропористости и микрогеометрии (параметр R_a) поверхности покрытий, полученных плазменным напылением.

Оплавления на оптимальном режиме покрытия, полученные высокотемпературным напылением, можно добиться состояния поверхности, позволяющего при последующей механической обработке сразу осуществлять финишные операции, например, шлифование. Разрабатывая технологию лазерного оплавления напыленных материалов, необходимо учитывать общие закономерности взаимодействия излучения с нанесенным покрытием. Известно, что кроме мощности излучения определяющими факторами являются поглощающая способность поверхности и ее теплофизические свойства, которые обуславливают скорость теплопередачи от поверхности вглубь через слои покрытий. Газотермические покрытия и обмазки выгодно отличаются от металлов высокой шероховатостью (развитостью) поверхности, структурой с избытком оксидных пленок, что приводит к значительному повышению поглощающей способности покрытий и делает возможным оплавление их лазерным лучом без предварительного нанесения поглощающего слоя [80, 124–126]. Выбор режимов облучения должен исключить возможность недо-

плавления порошков и обеспечить более равномерное распределение легирующего элемента по сечению покрытия [127].

Использование газовых лазеров для получения покрытий из самофлюсующихся материалов показало, что увеличение скорости перемещения лазерного луча уменьшает толщину покрытия в диапазоне от 1000 до 3200 мкм и глубину диффузионной зоны, причем, начиная с некоторой критической скорости, степень влияния этого параметра снижается. С другой стороны, скорость трассирования лазерного луча незначительно влияет на характеристики структур – степень дисперсности фаз, особенности дендритного строения. Определяющим структурообразование параметром является мощность луча [127].

Для самофлюсующихся материалов отмечено формирование структур с явно выраженным дендритным строением, причем в эпицентре воздействия лазерного луча концентрируются более мелкие дендриты. С повышением мощности лазера дендриты развиваются и укрупняются, образуя своеобразный силовой каркас в связующей матрице. Степень перекрытия лазерных дорожек вплоть до 0,5 слабо влияет на микротвердость слоя покрытия [127].

Достоинством лазерного оплавления газотермических покрытий является универсальность, т.е. возможность обработки сложных, труднодоступных поверхностей в широком диапазоне плотностей мощности лазерного излучения. Отмечается повышение твердости износостойкости газопламенных покрытий в результате термообработки излучением CO_2 – лазера мощностью 200 Вт. В свою очередь, лазерное оплавление приводит к образованию металлургической связи между покрытием и основой, что сказывается на улучшении комплекса механических свойств системы покрытие – основа [122]. Наряду с этими преимуществами лазерная обработка имеет широкие возможности управления триботехническими свойствами покрытий [128].

Применение лазеров перспективно на всех стадиях создания покрытий: для очистки и предварительной подготовки поверхности, на которую наносится покрытие; в самом процессе напыления; при последующей термообработке; для контроля качества покрытия и размеров детали [45]. И все это благодаря универсальности лазерного излучения, его высокой временной и пространственной когерентности, способности получения высокой плотности энергии в пределах

очень малого пучка, вплоть до величины соизмеримой с его длиной волны, безконтактностью обработки. А такие достоинства лазерной обработки как локальность, высокие скорости нагрева и охлаждения поверхности, что позволяет оплавливать покрытия без разогрева основного материала и тем самым препятствовать деформации детали, делают ее единственным методом упрочнения крупногабаритных, нежестких изделий с помощью износостойких самофлюсующихся плазменных покрытий. Лазерная наплавка оказывает минимальное тепловое воздействие на деталь и характеризуется малой пористостью и хорошей поверхностной равномерностью. Наплавляемый слой формируется в условиях быстрого нагрева и охлаждения, что способствует формированию мелкой структуры [48, 129, 130].

Лазерная наплавка (плакирование) рассматривается как стратегическая технология, поскольку она может создавать поверхностные слои, которые по сравнению с другими способами создания прочных поверхностей, имеет лучшие свойства с точки зрения чистоты, гомогенности, твердости, связи с подложкой и микроструктуры. Лазерная наплавка очень подходит для создания твердых покрытий на стали, поскольку позволяет увеличить сопротивление к износу, коррозии, эрозии и окислению, получая покрытия с высокими эксплуатационными свойствами [131].

Лазерная наплавка достаточно широко применяется для создания покрытий. Она позволяет создавать покрытия даже на листе толщиной не более 1 мм. Например, покрытие было сформировано на листе толщиной 200 мкм из никелевого сплава супераллой 718. Покрытие из сплава Co-28Cr-9W-1,5Si было нанесено с применением иттербиевого оптоволоконного лазера, который позволяет управлять процессом с высокой точностью. Наибольшее влияние оказывает мощность лазерного луча [132].

Применение лазерных технологий для решения широкого круга задач, включая лазерную наплавку, рассмотрено подробно в работе [133].

Лазерная наплавка порошковых материалов широко применяется в таких промышленных технологиях как прототипирование, восстановление деталей, поверхностная наплавка, создание новых сплавов. Способность перемешивать два или более различных порошка и управлять объемом их индивидуальной подачи делает этот процесс лазерного плакирования гибким для формирования гетероген-

ных компонентов или функционально градиентных материалов. Эта технология позволяет конструировать градиентные материалы на уровне микроструктуры благодаря малому локальному плавлению и сильному перемешиванию в ванне при плакировке. Таким образом материалы могут быть созданы для гибкого функционального процесса в конкретном применении. Наследованные большие скорости охлаждения и нагрева обеспечивают процессу расширение области твердой растворимости в метастабильных или неравновесных фазах, расширяя возможность создания новых материалов с улучшенными свойствами [134].

Лазерная наплавка позволяет получать покрытия с широкой областью составов и сплавов, а также равномерное распределение твердых частиц в матрице. Требуемые свойства определяются выбором и управлением таких параметров как: плотность энергии в лазерном луче, скорость движения лазерного луча, диаметр луча на поверхности изделия. Кроме известных преимуществ, лазерная наплавка позволяет получать изделия, близки по размерам к финишным. Лазерная наплавка использовалась для обработки шнеков и корпусов инжекционных машин для пластмасс и резины. Срок службы был выше на 50–60 % по сравнению с изделиями из нитридо содержащей стали. Эта же технология подходит для восстановления деталей, подвергающихся коррозионному и эрозионному воздействию [135].

При лазерном плакировании обычно учитывают мощность в лазерном луче, скорость сканирования и расход порошка. Но надо учитывать и такие параметры как размер луча и распределение энергии по его сечению, расход и вид защитного газа, скорость и направление подачи порошков и др. Для получения хорошего покрытия единственный валик должен иметь определенные геометрические формы, определяемые конкретными параметрами процесса [136].

Преимущества лазерной обработки позволяет эффективно использовать этот процесс не только для железоуглеродистых сплавов, но и для цветных сплавов. Наплавка на алюминиевые подложки позволяет получать покрытия с металлической композиционной структурой, значительно повышает износостойкость. Важно применять опытные данные и моделирование для лучшего понимания процесса. Экспериментальные исследования применяют для верификации математических моделей и определения свойств материала

или определить поглощённую энергию, как отношение абсорбированной энергии к падающей энергии луча [137].

Лазерная наплавка позволяет получать композиционное или легированное покрытие, которое повышает стойкость к воздействию коррозии, износу или температуре. Для наплавки на магниевые сплавы лучшие результаты были получены при использовании двойного луча [138].

Исследования, проведенные авторами [3, 56, 84, 97], подтверждают преимущества комплексного использования процессов плазменного напыления и лазерной модификации полученных покрытий для решения задач улучшения эксплуатационных характеристик широкого круга деталей, узлов машин и механизмов. Повышенные эксплуатационные свойства достигаются за счет получения мелкозернистых структур с высокой степенью гомогенности упрочняющей фазы при оплавлении покрытий лазерным излучением. Важной задачей является разработка процесса для улучшения характеристик связи покрытий, полученных термическим напылением, с подложкой. В этом случае термически напыленные покрытия создают стойкую поверхность на подложке из нержавеющей стали. Напыленные покрытия из карбида хрома не формируют металлическую связь и поэтому подвержены разрушению и отслаиванию. После лазерной обработки напыленного покрытия формировалась металлическая связь, образующая более прочную поверхность. Результирующая твердость поверхности была выше, чем в напыленном состоянии [56].

Установлено, что износостойкость никельхромборкремниевое сплава после лазерной термообработки на 200–300 % выше, чем покрытия оплавленного газовой горелкой [139], а в работе [46] указывается, что стойкость таких сплавов, наплавленных лазером, в 10 раз выше, чем у наплавленных токами высокой частоты. Лазерная обработка является также эффективным методом увеличения адгезии плазменных покрытий, способных даже при снижении требований к предварительной очистке поверхности, гарантировать высокое качество сцепления покрытия с основой [49].

Таким образом, сочетание процессов газотермического напыления износостойких самофлюсующихся сплавов и их последующее оплавление лазерным излучением является актуальной и перспективной научно-технической задачей и служит для разработки новых

технологических процессов при упрочнении – восстановлении целого ряда деталей машин.

Из проведенного анализа видно, что нанесение покрытий значительно повышает физико-механические и эксплуатационные характеристики поверхностей, придает им специфические свойства, увеличивая тем самым ресурс работы деталей. Как указывается в ряде работ [140–143], основной качественной характеристикой покрытий влияющей на их практическое применение является прочность сцепления с основой. В случае газотермического напыления самофлюсующихся сплавов необходимая адгезионная прочность обеспечивается только после последующего оплавления покрытий, поэтому данная технологическая операция является наиболее приемлемым объектом исследования и оптимизации не только по ее степени влияния на прочность сцепления, но и по возможности технологического управления ею, что особенно эффективно при оплавлении покрытия лазерным излучением [144].

1.3. Формирование связи покрытия и основы

Влияние различных механизмов взаимодействия на прочность сцепления покрытия с основой рассматривается во многих работах. Так авторы [18] утверждают, что соединение осуществляется преимущественно за счет механического сцепления, а также за счет диффузии компонентов покрытия, сплавления, химического взаимодействия и физических вандерваальсовых сил. Однако в работе [145] указывается, что силы механического зацепления и Вандер-Ваальса отличаются нестабильностью и низким уровнем, а высокая степень адгезии покрытия возникает в результате действия химических сил связи. Вопросы химического взаимодействия атомов покрытия и основы в зоне контакта с энергетической и термодинамической точек зрения рассмотрены достаточно широко, например, в [142, 145–148] и др., что является правомерным для плотно упакованных структур со сферической симметрией связей, какими являются металлы.

Процесс образования прочной связи между атомами покрытия и основы происходит в два этапа [149–151]: 1) образование физического контакта; 2) установление химических связей. На первом этапе осуществляется сближение атомов до возникновения межатом-

ного взаимодействия. На втором – завершается процесс образования прочной связи, который во многом определяется поверхностной стадией взаимодействия – адсорбцией (адгезией), включающей физическую адсорбцию и хемосорбцию, приводящие к образованию химической связи [142, 151]. Наиболее важную роль, влияющую на адгезионную прочность, согласно [145, 151] играют квантовые процессы электронного взаимодействия, включающие распределение электронной плотности между атомами. Однако, к настоящему времени не выработаны какие-либо правила и методы, благодаря которым можно было прогнозировать характер взаимодействия различных элементов, их прочность сцепления, т.к. при анализе физико-химических процессов, ответственных за прочное соединение частиц покрытия и основы, обсуждается только качественный характер электронных процессов [18, 145]. Для отыскания количественных закономерностей нужно использовать такой метод расчета, который бы позволял объяснить любую особенность электронной структуры атомов и взаимодействие электронных оболочек. Такой метод дает квантовая механика [152]. То есть, для получения качественного покрытия необходимо оценить физико-химические процессы, протекающие в зоне контакта покрытия и подложки, которые приводят к достижению необходимой адгезионной прочности, с целью принятия теоретически обоснованных рекомендаций по технологии его создания. Для описания механизма взаимодействия материалов подложки и основы целесообразно использовать положения квантовой механики.

1.4. Технологии лазерного легирования порошковых покрытий

Лазерное легирования является одним из перспективных технологий инженерии поверхности и отличается от методов обычного лазерного упрочнения тем, что повышение твердости и других эксплуатационных показателей достигается не только за счет структурных и фазовых превращений в зоне воздействия, но и путем создания нового сплава с отличным от матричного материала химическим составом [77]. Это связано, прежде всего, с тем, что при лазерной обработке происходит диффузия материала покрытия в основу [63]. Вследствие этого лазерный нагрев с оплавлением поверхности позволяет вводить дорогие и дефицитные легирующие

элементы в небольших количествах только в тонкие поверхностные слои наиболее ответственных частей изделий. При этом вводиться могут не только атомы того или иного элемента, но и различные химические и интерметаллические соединения в качестве упрочняющих и других фаз [153–155]. Основной причиной, по которой процесс лазерного легирования может оказаться более эффективным, чем такие обычные методы нанесения покрытий, как гальваническое осаждение, ионное напыление, плазменное напыление и физико-химическое осаждение из паров, является то, что благодаря быстрому затвердеванию и высокой концентрации наиболее важных элементов на поверхности можно получать новые микроstructures. Покрытия с такими микроstructures, как правило, нельзя получить обычными методами, поскольку получение метастабильных фаз или разбавленных твердых растворов, характерных для высоких скоростей затвердевания, связано с серьезными трудностями. Кроме того, эти покрытия металлургически связаны с основой и их микроstructure во время лазерной обработки можно регулировать таким образом, чтобы уменьшить градиенты термических напряжений, возникающих вследствие несоответствия коэффициентов теплового расширения покрытия и основы [75, 121, 156].

Для лазерной обработки материалов важное значение имеет отражающая способность поверхности. Коэффициент поглощения луча можно сильно повысить, нанеся на поверхность тонкий слой поглощающего материала (сажа, гуашь и т.п.) [60]. Технологической особенностью лазерного легирования с оплавлением обмазки является то, что при этом не требуется нанесения поглощающих покрытий, поскольку обмазки, как правило, обеспечивают поглощение энергии лазерного излучения на уровне 60 % и более [156].

Лазерная технология [79] с предварительным нанесением и последующим оплавлением обмазки характеризуется низким расходом материалов, экономия которых обеспечивается уточненным дозированием и наплавкой локальных (рабочих) участков деталей. Потери порошковых материалов по сравнению с известными газотермическими технологиями снижаются в 30–40 раз. При этом производительность не ниже, чем при дуговом, газопламенном и плазменном напылении покрытий.

Рассмотрим более подробно основные способы лазерного легирования.

Лазерное карбохромирование (50 % Cr + 50 % В₄С) сталей 38Х [153, 157] и Х12М [158] импульсным лазером приводит к тому, что после лазерного переплава на поверхности образуется однородная зона толщиной около 0,15 мм, структура которой состоит из α- и γ-твердых растворов с включениями Fe₃C, FeВ, Cr₃В₃, CrВ₂. Формируется структура, содержащая большое количество дисперсных карбидов и боридов. Карбиды являются основной упрочняющей фазой слоя, полученного при данном методе лазерной обработки. Связь карбидов с матрицей твердого раствора характеризуется высокой когерентностью (о чем свидетельствует низкая дефектность межфазных границ). Таким образом, именно карбиды определяют свойства поверхности [158].

В работе [155] исследуется структура поверхностного слоя при совместном легировании нормализованной стали 45 хромом и карбидом бора, при соотношении компонентов обмазки 1 : 3, 1 : 1, 3 : 1. В качестве связующего компонента использовался спиртовой раствор канифоли.

В случае легирования стали только карбидом бора [159] в зоне оплавления формируется многофазная структура, состоящая из цементита Fe₃C, боридов железа FeВ и Fe₂В, твердых растворов на основе α- и γ- железа. По результатам рентгеноструктурного анализа установлено, что суммарное содержание боридов в зоне оплавления достигает 60–70 %.

При введении в состав обмазки хрома боридные компоненты образуют ледебуритоподобный каркас. По мере увеличения содержания хрома в составе обмазки происходит уменьшение количества образующихся в процессе лазерной обработки боридов, вследствие чего твердость снижается. Одновременно происходит легирование твердых растворов избыточным хромом. При этом соотношение между γ- и α- фазами изменяется (количество α-фазы растет, а γ-фазы – уменьшается). Образовавшаяся в результате лазерного легирования структура зоны оплавления имеет высокую термическую стойкость. Нагрев образцов до 860 °С и выдержка при этой температуре 30 мин и последующее охлаждение приводит только к растворению аустенита. Вследствие этого в структуре лазерного слоя, легированного только бором и углеродом, микротвердость после нормализации повышается, из-за выделения из твердых растворов избыточного бора в виде дисперсных боридов [159].

При одновременном легировании поверхностного слоя хромом, бором и углеродом микротвердость лазерного слоя после нормализации не повышается [160]. Это связано с тем, что бориды хрома имеют меньшую термическую стабильность, чем бориды железа.

В случае же лазерного легирования поверхности стали 12ХН3А порошковой композицией смеси (1:1) бора и хрома после однократной лазерной обработки и в режиме лазерного переплава рентгенофазовым анализом поверхностного слоя обнаружены твердые растворы на основе α - и γ -железа. После двукратного переплава количество γ -железа снижается, а α -железа возрастает. Имеется довольно большой разброс значений микротвердости в пределах зоны легирования, что свидетельствует о значительной неомогенности структуры покрытия. Средняя микротвердость данного покрытия составляет 6,8 ГПа. Вторичная лазерная обработка лазерно-легированного слоя приводит к некоторой гомогенизации структуры и повышению среднего значения микротвердости до 7,2 ГПа [157].

Лазерное легирование с последующим азотированием в работах [161–164] рассматривается как комбинированный метод упрочнения, сочетающий в себе поверхностное лазерное легирование стали 20 V, Mo, Al в импульсном и непрерывном режимах CO₂ – лазера с последующим азотированием.

Максимальная микротвердость достигается в зонах, легированных алюминием. Характерной особенностью таких зон является равномерное распределение микротвердости по всей толщине упрочненного слоя, что обусловлено слабым влиянием Al на растворимость азота в железе. Азотирование поверхности стали, легированной V, Cr и Mo, приводит к образованию упрочненных слоев с плавным изменением микротвердости по толщине, при этом ее значения снижаются соответственно при переходе от V к Cr и Mo.

Установлено, что при легировании поверхности металла в непрерывном режиме с мощностью лазерного излучения до 1 кВт наиболее простым технологическим параметром для изменения плотности мощности является скорость перемещения лазерного луча $V_{\text{д}}$. Увеличение $V_{\text{д}}$ от 2 до 30 мм/с приводит к уменьшению размеров легированных зон от 800–900 до 200–300 мкм.

Лазерное борирование обеспечивает в зоне кристаллизации из расплава максимальную микротвердость. Известно [165], что бор находится в α -железе в виде твердого раствора замещения,

в γ -железе диффузия бора реализуется по позициям внедрения. В результате в зоне оплавления могут возникать фазы FeB, Fe₂B, α -Fe, Fe₃ (C, B), которые образуют в легированной зоне разные структурные составляющие. При этом микротвердость боридов составляет 14–16 ГПа, эвтектики – порядка 8 ГПа, эвтектики и α -железа – 8 ГПа, боридов и α -железа – 12–16 ГПа. Практически во всех подобных исследованиях в качестве поставщика бора применяют аморфный бор. Использование для этой цели порошковых композитов на основе тугоплавких боридов, с одной стороны, расширяет диапазон свойств обрабатываемой поверхности (этому способствует массоперенос в расплав наряду с бором легирующих элементов, присутствующих в составе композиционного материала), а с другой – интенсифицирует процесс, так как бор, образующийся в результате диссоциации под действием лазерного излучения, химически более активен по сравнению с бором аморфным.

Широкое распространение получило лазерное борирование железоуглеродистых сплавов излучением непрерывного CO₂ – лазера [166]. Режимы лазерной обработки влияют на форму, размеры и твердость борированных зон. После борирования железа и сталей с помощью непрерывного CO₂ – лазера в поверхностных слоях формируется микроструктура, состоящая из твердого раствора, боридной эвтектики и первичных боридов в различных сочетаниях.

Износостойкость борированной стали в условиях трения скольжения повышается с увеличением в структуре эвтектики или боридов; она близка к износостойкости цементованной стали. Максимальное сопротивление абразивному изнашиванию зависит от коэффициента перекрытия полос и глубины износа.

Толщина обмазки также влияет на качество покрытий. В работе [167] описывалось лазерное борирование клапанных сталей 40X10C2M, 45XH14B3M импульсным лазером. В качестве поставщика бора использовался аморфный бор, в качестве связующего – мыльный раствор. Распределение бора, а также глубина его проникновения зависят от толщины нанесенной обмазки и мощности лазерного излучения. Слишком малая толщина обмазки 56 мкм при максимальной мощности 1000 Вт приводит к тому, что часть обмазки выгорает, а часть неравномерно замешивается в расплавленной массе металла. Слишком большая толщина обмазки – 200 мкм – глубина зоны затвердевшего расплава уменьшается. Найдены опти-

мальные соотношения между толщиной обмазки и мощностью лазерного излучения (толщина 100 мкм).

В работе [168] рентгенофазовым анализом показано, что после лазерного борирования сталей 12X18H10T, 45,У10, 40X13МЗФ (аморфный бор наносился в виде порошковой обмазки, где в качестве связующего использовался состав 10 % клея БФ – 6 в ацетоне), образуются стабильные бориды железа FeB, Fe₂B и метастабильный борид Fe₃B.

В работе [169] рассматривается лазерное и электроискровое легирование бором медицинского инструмента из стали 40X13 при различных скоростях обработки. Получены зависимости микротвердости от скорости перемещения образца. Наивысшая микротвердость наблюдается при наибольшей скорости сканирования покрытия лучом лазера в зоне кристаллизации из расплава и достигает 14–16 ГПа с дальнейшим ее снижением к границе зоны термического влияния. Увеличение микротвердости в зоне расплава приводит к тому, что срок службы используемого медицинского инструмента, повышается в 2–3 раза.

Лазерное легирование карбидом бора стальных материалов сопровождается формированием на поверхности многокомпонентного расплава. Фазовый состав и структура легированных слоев зависят как от химического состава, так и от условий кристаллизации, массо- и теплопереноса при лазерной обработке [170].

В работах [123, 170] рассмотрен пример лазерного легирования углеродистых сталей 45 и У8 путем инъекции в струе гелия порошка карбида бора в зону расплава под воздействием излучения непрерывного лазера. По мере увеличения содержания бора и углерода (увеличение подачи порошка) в легированных слоях их структуру можно рассматривать последовательно как доэвтектическую, эвтектическую, заэвтектическую однофазную бороцементитную, что соответствует подобной последовательности для тройных сплавов разреза Fe–В₄С.

Микротвердость мартенсита составляет 8–9 ГПа на стали 4Х4М2ФВС и 9–10 ГПа – на стали Р6М5, микротвердость эвтектики как с бороцементитом, так и с γ -фазой была в обеих сталях практически одинакова и составляет 10,5–12 ГПа. Твердость бороцементита такая же, как и на сталях 45 и У8 (12–13 ГПа), а карбоборида (Fe, Me) 23 (С, В) 6–12,0–12,5 ГПа [170].

Различное содержание углерода в сталях разных марок не влияло на основные закономерности фазовых превращений и формирование структуры в оплавленной зоне, которые происходят согласно с известными для тройных сплавов Fe–B–C закономерностями. При суммарном содержании бора и углерода, не превышающем их предельного содержания в бороцементите, последовательность фазовых превращений близка к наблюдаемой в двойных Fe–Fe₃C сплавах, при этом бор замещает атомы углерода в решетке цементита. При увеличении концентрации B и C наблюдается формирование структуры по перитектической реакции. Установлено также, что условия тепло- и массопереноса в ванне расплава при лазерном легировании определяют ее химическую неоднородность и, как следствие, неоднородность фазового состава, структуры и последовательность кристаллизации по сечению легированных слоев. Снижение содержания бора и углерода в области легированного слоя вблизи матрицы, имеющей номинально эвтектический состав, до значений, соответствующих эвтектике, сопровождается плавным изменением его фазового состава и структуры.

1.5. Перспективные материалы для получения износостойких защитных покрытий

Порошки являются наиболее широко распространенным видом материала, применяемого в технологии газотермического напыления, т.к. их основным преимуществом является низкая стоимость, простая технология производства по сравнению с проволокой и более высокая технологичность при получении покрытий [19].

В настоящее время в мировой практике используют для этой цели более 200 различных типов порошков [171]. Но несмотря на то, что основную массу (около 90 %) мирового производства металлических порошков составляют железные [172], в технологии напыления преимущество отдается материалам на основе Ni и Co. Так, за последнее время из созданных и испытанных 23 видов порошков из сплавов системы Me–Cr–Al–V, разработка которых является главным направлением, только два на основе железа, а на основе никеля и кобальта 14 и 7 соответственно [171].

В технологии упрочнения и восстановления деталей методами газотермического напыления широкое применение получили порошки на никелевой основе [173, 174], формирующие высокотвердые, износостойкие покрытия. Высокая износостойкость таких покрытий обеспечивается тем, что в процессе оплавления в напыленном слое образуется многофазная структура, состоящая из γ -твердого раствора на основе никеля и сложной эвтектики боридов никеля и твердого раствора, боридов хрома и никеля, других фаз [173–175].

В работе [176] дана сравнительная характеристика микроструктуры и износостойкости покрытий системы Ni–Cr–B–Si после газопламенного напыления: а) с последующим оплавлением газопламенной горелкой, б) после лазерного оплавления, в) после лазерной наплавки. Несмотря на различные методы оплавления, выявлено присутствие в покрытиях одинаковых фаз. Исследован механизм изнашивания указанных покрытий при нагрузках 30, 60 и 90 Н.

Выяснено, что при газопламенном оплавлении сложно добиться контроля параметров процесса оплавления получаемых покрытий. При лазерном оплавлении можно получить практически беспористое покрытие с твердостью приблизительно 900 НВ. Износ покрытий измеряли при трении скольжения. При самом наименьшем грузе 30 Н происходит трение окисных пленок друг о друга. С увеличением нагрузки до 90 Н окисные пленки разрушаются быстрее, чем образуются, и происходит схватывание покрытий, что приводит к повышению износа. Выяснено, что износостойкость покрытий после газопламенного напыления с последующим лазерным оплавлением наивысшая. Это связано, прежде всего, с тем, что получаемая по данной технологии микроструктура покрытий мелкодисперсная. Износостойкость покрытий системы Ni–Cr–B–Si после лазерной наплавки выше, чем при обычной наплавке [177]. Кроме того, при лазерной наплавке прогревается только поверхностный слой детали и, следовательно, не происходит ее коробление. Это особенно важно для крупногабаритных и длинномерных деталей.

В статье [178] исследованы плазменные покрытия из порошков на основе никеля после лазерного оплавления. Показано, что полностью проплавленные лазером покрытия зарекомендовали себя при трении без смазывающего материала. В случае трения со смазкой более приемлемыми являются не полностью проплавленные

покрытия, обладающие достаточной пористостью для удержания масла. Получаемые покрытия обладают высокими физико-механическими и эксплуатационными характеристиками, позволяющими упрочненным или восстановленным деталям надежно работать в условиях износа при граничном трении и трении со смазывающим материалом. Однако, несмотря на все эти преимущества, покрытия из порошковых материалов системы Ni–Cr–B–Si обладают одним существенным недостатком – высокой стоимостью.

Одним из недостатков для большинства газотермических покрытий, как уже отмечалось, является незначительная адгезионная прочность, что резко ограничивает область их применения без последующей термообработки. Поэтому, в качестве износостойких покрытий многоцелевого назначения широкое применение получили самофлюсующиеся сплавы также на основе никеля и кобальта, которые содержат обычно 2,5–7,5 % бора и кремния [144, 179]. Эти элементы при оплавлении покрытий раскисляют поверхность контакта материалов, что способствует уплотнению покрытия и образованию прочной связи с основой, а так же образуют тонкодисперсные упрочняющие фазы которые и формируют высокие физико-механические и эксплуатационные характеристики поверхностного слоя деталей, позволяющие надежно работать в условиях абразивного износа, износа при граничном трении, при нормальных и повышенных температурах, под воздействием агрессивных сред. Однако, при всех своих преимуществах покрытия из порошковых материалов систем Ni–Cr–B–Si–Co или Ni–Cr–B–Si обладают одним существенным недостатком – высокой стоимостью. В работе [54] указывается, что решение проблемы создания недефицитных износостойких сплавов с высокими технологическими свойствами возможно путем создания эвтектических сплавов на основе железа с относительно мягкой матрицей (нержавеющие мартенситные, ферритные, аустенитные стали X13, X17, X18N9) и упрочняющей твердой фазой, в качестве которой можно использовать карбиды и бориды переходных металлов в количестве 5–10 %. Причем положительной особенностью таких дисперсноупрочненных металлов является возможность искусственного введения достаточно большого количества упрочняющих частиц. Исследования, проведенные авторами [180], также говорят о перспективности использования покрытий из порошков эвтектических сплавов на основе железа си-

стем Fe–C–Si, Fe–Si–B, Fe–C–Si–Al, Fe–C–Si–Ti для повышения износостойкости различных деталей. Такие покрытия показали значительно лучшие результаты по сравнению с азотированной сталью 20Х и электролитическом хромировании, особенно легированные Al и Ti. Сплавы системы Fe–B–C в 2–3 раза повышают износостойкость деталей доменного оборудования по сравнению со сплавом ПГ–С1 [181]. Согласно [182], именно эвтектические бинарные и квазибинарные системы, содержащие в качестве одного из компонентов металл, а второго – фазу, либо элемент внедрения являются перспективными для создания износостойких сплавов, поскольку обеспечивается достаточно равномерное распределение тонкодисперсных фаз по объему, устанавливаемое самопроизвольно в процессе кристаллизации из жидкого состояния, что отвечает минимальной свободной энергии поверхности раздела. Причем наиболее перспективными материалами для получения износостойких покрытий в настоящее время благодаря высокой прочности, твердости, износостойкости при низкой стоимости являются боросодержащие сплавы на основе железа [183].

В настоящее время в литературе нет единой системы классификации железных порошков, но по составу их можно разделить на две группы [19, 172]:

1. углеродистые и низколегированные сплавы;
2. легированные сплавы.

Первая группа сплавов наиболее широко используется для восстановления изношенных деталей, и так же для повышения износостойкости деталей машин. В состав таких сталей входят C – 0,06–0,85 %, Si – 0,03–0,35 %, Mn – 0,3–0,9 %. В легированных железных порошках легирующие элементы приводят к изменению их структуры, строения и свойств. Различают мартенситные, ферритные и аустенитные сплавы, которые применяются для повышения износо-, жаро- и коррозионной стойкости. За рубежом эти стали выпускаются под маркой SUS следующим составом: C – 0,03–0,4 %, Ni – 1,25–60,0 %; Cr – 11,0–26,0 %; Mo – 0–3,0 %; Mg – 2,0 %; Si – 4 1,5 %.

В работах [184, 185] предложен один из способов решения данной проблемы – применение механических смесей из самофлюсующихся порошков на основе железа и никеля (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Порошковые смеси на основе железа и никеля

Компоненты смеси		
Порошки самофлюсующихся сплавов на никелевой основе	Порошки на основе железа и его сплавов	Другие
1. ПГ–СР2 (50 %)	ПГ–С1 (50 %)	–
2. СНГН (50 %)	ПГ–С1 (50 %)	–
3. ПГ–СР2 (50 %)	ПГ–ФБХ– 6–2 (50 %)	–
4. ПГ–СР2 (18 %)	ПГ–С1 (78%)	4 %
5. НПЧ–1 (50 %)	ПГ–С1 (48 %)	2 %
6. НПЧ–1 (40 %)	ПГ–С1 (40 %)	20 %
7. ПГ–СР3 (50 %)	ПГ–С1 (50 %)	–
8. ПГ–СР4 (15–20 %)	ПЖ–5М (80–85 %)	–
9. ПГ–СР2 (20 %)	ПГ–У25Х28Н4С4Р3	–
10. ПГ–СР4 (30 %)	ПГ–С1 (50 %) ФХ–80 (10 %)	10 %
11. СНГН (50 %)	ПЖ (30 %)	ВК8 (20 %)

Покрытия, полученные из порошковых смесей 1–3, имеют твердость HRC 49–53, их износостойкость в 5 раз превышает износостойкость стали, закаленной до твердости HRC 54–56. Сопротивление усталости повышается на 20–25 %, прочность сцепления достигает 400 МПа. Характерной особенностью композиции 4 является пониженный коэффициент линейного расширения, что позволяет наносить покрытия толщиной до 3 мм и шириной до 65 мм без трещин и отслоений. Покрытия из композиций 5 и 6 имеют твердость соответственно HRC 36–40 и 38–40 при неудовлетворительном качестве слоя. Порошковые смеси 7 и 8 отличаются высокой износостойкостью, низкой температурой плавления (1100–1150 °С), обладают свойством самофлюсования. Смесь 8, обеспечивая высокую износостойкость покрытия, в то же время не повышает износ сопряженных деталей, залитых баббитом, поэтому ее рекомендуется использовать при восстановлении посадочных поверхностей на стальных деталях. Твердость покрытий из материалов 7 и 8 составляет соответственно HRC 54–56 и HB 59.

Несмотря на то, что описанные выше составы порошковых смесей значительно дешевле самофлюсующихся хромоникелевых сплавов, стоимость их остается довольно высокой из-за содержания большого процента никеля [186].

Использование смесей самофлюсующихся порошков на основе никеля и железа полностью не решает задачу замены дорогостоя-

щих, дефицитных никелевых сплавов. Другой метод заключается в создании железных сплавов, способных оплавляться в процессе термообработки. Были разработаны для плазменного напыления эвтектические сплавы из порошковых материалов на основе железа ВТН и ХНТ. Из-за небольшого количества флюсующих элементов бора и кремния эти материалы недостаточно полно оплавляются, поэтому в указанные сплавы перед напылением добавлялось до 10 масс. % порошков FeB и FeSi, затем полученное покрытие оплавлялось пропано-кислородным пламенем. Металлографические исследования показали, что дополнительное легирование железных сплавов ферробором и ферросилицием способствует более полному оплавлению покрытия, измельчению зерна и перераспределению карбидной и боридной фаз, что улучшает физико-механические свойства покрытия. Их износостойкость в 3,2 раза выше, чем у стали 45, а срок службы деталей автомобилей, сельхозмашин, насосов, упрочненных данными сплавами, увеличился в 2–7 раз [187].

В последнее время пристальное внимание уделяется разработке самофлюсующихся сплавов на основе железа, содержащих бор и кремний. Эти материалы позволяют отказаться от дорогих токсичных флюсов, улучшить условия труда, упростить технологию и повысить эффективность напыления, благодаря чему их можно считать более перспективными для получения дешевых покрытий, чем порошки сплавов на никелевой основе [187].

Представляет интерес напыление этих порошков плазменно-дуговым методом. В работе [185] анализируется зависимость структуры, пористости и прочности сцепления покрытия с основой от гранулометрического состава порошка. Покрытие представляет собой слоистую структуру, наиболее плотную при напылении фракции порошка 50–63 мкм, поскольку все частицы прогреваются до одинаковой температуры и находятся в расплавленном или высокопластичном состоянии к моменту соударения с поверхностью детали. Пористость покрытий из порошка на основе железа не превышает пористость покрытий из самофлюсующихся никелевых порошков, напыленных плазмой. А фазовый состав материала покрытия практически не отличается от фазового состава материала исходного порошка.

В работе [188] исследованы структура и свойства газоплазменного покрытия из самофлюсующегося порошка на основе железа мар-

ки ХПРЗСЗГ1, полученного методом распыления водой из расплава. Для напыления использовали фракцию 40–160 мкм. По количеству углерода и хрома он близок к сталям типа Х13. Повышенное содержание кремния, марганца и бора обусловлено технологическими требованиями к распылению и условиями самофлюсуемости при нанесении покрытий. После газопламенного нанесения покрытия с оплавлением получена многофазная структура, сочетающая в себе мелкодисперсную эвтектику с небольшой твердостью ($H_{\mu} = 6000$ МПа) и твердую фазу борокарбидов железа ($H_{\mu} = 17\,000$ МПа). Такое сочетание оптимально для узлов трения, работающих при нагрузках 2 МПа и скоростях скольжения 1 м/с.

Производственные испытания скребков бегунов землесмесителя М–116, изготовленных из стали 110 Г13, показали, что при нанесении на них покрытия из сплава ПР–Х4Г2Р4С2Ф износостойкость в условиях интенсивного абразивного изнашивания повысилась в 3–4 раза. Кроме того, одним из преимуществ применения самофлюсующихся порошков на основе железа перед аналогичными сплавами системы Ni–Cr–B–Si–C при нанесении покрытий на сталь является близость термических коэффициентов линейного расширения материалов покрытия и основы. Это позволяет, например, производить оплавление напыленного покрытия из указанного материала (с последующим его охлаждением на воздухе) с меньшей вероятностью образования трещин, чем при использовании сплавов на основе никеля [189].

Существенным недостатком покрытия, полученного плазменным напылением без последующего оплавления, является относительно низкая прочность сцепления покрытия с основой. При нанесении данных покрытий практически не реализуется протекание диффузии на границе покрытие – основа. Между тем именно диффузионные процессы играют основную роль в повышении прочностных свойств соединяемых материалов. Таким образом, кардинальное решение проблемы представляется в создании условий, обеспечивающих интенсивное протекание диффузионных процессов между покрытием и основой.

Фактором, лимитирующим прочность сцепления газотермических покрытий из самофлюсующихся сплавов на основе железа, является раскисление окисных пленок и установление прочных хи-

мических связей между покрытием и основой. Время, необходимое для раскисления оксидов железа при $T = 1300\text{--}1500\text{ K}$, составляет $0,75\text{--}0,9\text{ с}$ [190].

Одним из факторов, оказывающих влияние на качество покрытий, является гранулометрический состав напыляемого материала. Порошки самофлюсующихся сплавов по гранулометрическому составу делятся на пять классов, из которых для газопламенного напыления используются только первый и второй с размерами частиц $20\text{--}63$ и $40\text{--}100\text{ мкм}$. Содержание частиц других фракций в каждом классе не превышает 5% . Для заданного режима напыления большие частицы (более 100 мкм) могут не расплавляться, а слишком тонкие менее 20 мкм порошки испаряются либо сгорают. Большинство порошков, применяемых при напылении, обладает наибольшей текучестью при зернистости $40\text{--}100\text{ мкм}$. Этот же размер частиц порошка способствует получению оптимальных результатов при прохождении их в нагретом факеле к покрываемой поверхности. Частицы зернистостью свыше 100 мкм должны находиться более длительное время в факеле для полного их прогревания, а очень мелкие частицы (менее 40 мкм) вследствие малой их массы быстро теряют скорость, в результате чего получается недостаточно прочное покрытие. Следовательно, важно сохранять гранулометрический состав в узком технологическом диапазоне размеров, что позволяет оптимизировать условия напыления [191].

Для получения покрытия с высокой плотностью и максимальным коэффициентом использования материала необходимо, чтобы все частицы при напылении были нагреты до одинаковой температуры и находились в расплавленном состоянии или высокопластичном состоянии к моменту соударения с поверхностью детали. Это возможно лишь в том случае, если все частицы будут иметь примерно одинаковый размер и вес и обладать одинаковыми свойствами. В связи с этим операция напыления материала включает рассев порошка до требуемых узких фракций. Форма частиц в идеальном случае должна быть сферической, чтобы можно было обеспечить равномерную их подачу в сопло плазмотрона и равномерный их прогрев [35, 192].

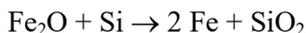
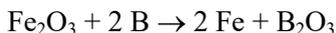
Для нанесения покрытий использован самофлюсующийся порошок из сплава системы Fe-Cr-B-Si , экономно легированный Mn , C , V , что позволяет ему хорошо работать в слабокоррозионных средах (табл. 1.3):

Таблица 1.3. Химический состав порошка

Марка порошка	Химический состав, %								
	Fe	B	Cr	Si	Mn	C	V	Al	Cu
ПР-Х4Г2Р4С2Ф	83,1–	3,3–	3,5–	2,0–	2,0–	1,0–	0,5–	0,05–	0,05–
	87,6	4,3	4,5	2,5	2,5	1,2	0,9	0,5	0,5

В качестве основных элементов порошковой смеси для создания износостойких эвтектических покрытий на основе железа могут быть приняты железо, углерод, марганец, кремний и бор. Взаимодействуя между собой при температуре образования эвтектики, эти элементы могут привести к образованию эвтектических и других высокопрочных составляющих (карбидов, боридов, сложнлегированных фаз), которые обеспечивают высокую твердость и износостойкость покрытия, а также достаточно высокую вязкость. В результате такого легирования при кристаллизации сплавов формируется мелкодисперсная квазиэвтектическая структура, которая и предопределяет в значительной мере их преимущества перед другими аналогичными материалами, применяемыми для напыления [28, 193]. Известно, что легирование хромом покрытий из порошков на основе железа, повышает их износостойкость [194].

Кроме того, бор [195] и кремний, содержащиеся в порошке, способствуют улучшению раскисления пленок, образовавшихся при напылении на основе и на частицах порошка, с формированием монолитного покрытия. Данные элементы по реакции замещения типа



раскисляют окисные пленки и выводят кислород на поверхность в виде боросиликатного шлака.

Бор, взаимодействуя с металлами, образует мелкодисперсные бориды типа FeB, Fe₂B, CrB, CrB₂, тем самым увеличивая количество упрочняющей боридной фазы, что обеспечивает повышение износостойкости. Карбидообразующие элементы (такие как Cr, Mn) повышают поверхностную твердость, износостойкость и контактную выносливость. Введение меди в состав порошка способствует улучше-

нию прирабатываемости и снижению коэффициента трения [191]. Легирование марганцем в ряде случаев содействует повышению износостойкости покрытий за счет структурных превращений твердого раствора на основе железа, происходящих при трении [188]. По данным работы [196, 197] введение марганца в порошковую смесь улучшает самофлюсуемость материала и способствует формированию плотных покрытий с высокой прочностью сцепления с основой. Однако, согласно [198], нанесение (наплавка) покрытий из порошковых сплавов, легированных марганцем, значительно осложняется из-за интенсивного образования оксидов этого элемента.

Таким образом, имеющиеся данные о влиянии марганца на свойства сплавов на основе железа, которые способны самофлюсоваться, противоречивы. Представляется, что это связано со специфическими требованиями к таким материалам – образовывать при плавлении на воздухе легкоплавкий по сравнению со сплавом боросиликатный флюс. Пониженная температура плавления такого флюса определяется, как известно, низкой температурой плавления оксида бора (770 К). Температура плавления флюса, как и его вязкость существенно зависят от соотношения B_2O_3/SiO_2 и повышаются с увеличением количеством оксида кремния [34].

Содержащийся в покрытии бор в сочетании с железом повышает жидкотекучесть расплава. Образуется дополнительное количество эвтектики Fe–В, которая, свободно перемещаясь между дендритами железа и кристаллизуясь в последнюю очередь ($T_{пл} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$), залечивает зарождающиеся поры и трещины, тем самым снижая склонность сплава к порообразованию и трещинообразованию. Это особенно важно при жестких режимах лазерного оплавления, имеющих место при переплаве покрытия не на полную глубину и повышающих износостойкость покрытий в процессе лазерного переплава за счет получения в матрице метастабильного пересыщенного твердого раствора железа.

Проведенный анализ литературных источников позволяет отметить следующие выводы:

Износостойкость быстроизнашивающихся поверхностей деталей возможно повысить путем лазерного оплавления модифицирующих обмазок, наносимых как на предварительно напыленный, так и на нанесенный клеевым методом слой самофлюсующегося сплава ПР–Х4Г2Р4С2Ф.

Метод плазменного напыления покрытий позволяет наносить широкую номенклатуру материалов, создавая на рабочей поверхности детали слои с заданным комплексом свойств, определяемых условиями эксплуатации деталей. Однако существенным недостатком плазменного напыления является относительно низкая прочность сцепления покрытия и основы. Наиболее перспективным методом повышения прочности сцепления покрытия и основы напыленных покрытий является обработка композита концентрированным потоком энергии.

Использование высокоэффективных источников нагрева, таких как лазерный луч, для термообработки поверхности целесообразно вследствие ряда его специфических особенностей. Это – локальность термического воздействия, то есть возможность термообработки покрытия без объемного воздействия на массу металла; достижение сверхвысоких (порядка 10^5 – 10^6 К/с) скоростей нагрева и охлаждения; точность дозирования подводимой в данную точку поверхности энергии; возможность варьирования режимами лазерной обработки в широких пределах. Кроме того, в процессе лазерного воздействия возможно дополнительное легирование обрабатываемого слоя.

Некоторые типы порошков на основе железа, а также их составы приведены в табл. 1.4. Такие сплавы используются для упрочнения деталей машин, работающих в условиях абразивного износа, а также для повышения коррозионной стойкости и жаростойкости. Так, согласно [199], порошки марок ПГ–С1, ПГ–УС25, ПГ–14–60 применяются для упрочнения деталей металлургического оборудования (клапана доменных печей) и сельскохозяйственных машин (лемеха плугов, лапы культиваторов), эти покрытия стойки против коррозии в среде нефтепродуктов, а механические смеси порошков марки КБХ и ФБХ–62 – для деталей горнодобывающего и торфоперерабатывающего оборудования. Стоимость таких сплавов в 10–15 раз ниже, чем у нихромовых покрытий типа ПГ–СР, СНГН. Эти материалы наносятся методами наплавки, а для газотермического напыления практически не используются, так как они не обладают свойствами самофлюсования, что затрудняет реализацию операции оплавления покрытия [200]. Для устранения данного недостатка ряд авторов предлагает использовать композиционные материалы в виде механической смеси железных сплавов с самофлюсующимися на основе никеля. Например, в работе

[201] указывается, что смесь 50 % железного порошка (ПГ–С1, ФБХ–6–2) и 50 % ПГ–СР4 или СНГН не уступает по износостойкости никелевым сплавам. Плазменное напыление композиции на основе железного порошка ПЖ 4МЗ с добавлением никелевых сплавов позволяет получать качественные покрытия. Причем коэффициент трения такой композиции (50 % ПЖ 4МЗ + 25 % ПГ–СР3 + 25 % ПНЮ15) равен $K_f = 0,0033$, тогда как у смеси 50 % ПГ–СР3 и 50 % ПН85Ю15 он равен 0,032 [202]. Однако, такой способ полностью не решает задачу замены дефицитных никелевых сплавов. Другой метод заключается в создании железных сплавов способных хорошо оплавляться в процессе термообработки. Были разработаны для плазменного напыления эвтектические сплавы из порошковых материалов на основе железа ВТН и ХТН (см. табл. 1.4).

Таблица 1.4. Химический состав порошковых материалов на основе железа

Марка, тип порошка	Содержание элементов %								Прим.
	Fe	Ni	Cr	B	C	Si	Mn	прочие	
ПГ–С1	осн.	3,0–5,0	27–31	—	2,5–3,3	2,8–4,2	0,4–1,5	—	
ПГ–УС25	осн.	1,5–2,0	35–41	—	4,4–5,4	1,6–2,6	2,5	—	
ПГ–ФБХ–6–2	осн.	—	32–37	1,3–2,0	3,5–5,5	1,0–2,5	1,5–4,0	—	
КБХ	осн.	—	42–52	0,7–0,9	4,0–6,0	0,5–1,4	—	—	
ФБХ–6–2	осн.	—	28–37	1,3–2,2	3,5–5,5	1,0–2,5	2,5–5,5	—	
ПС–14–60	осн.	0,7–1,8	35,7	0,1–0,32	4,0–7	2,0–3,0	0,7	Cu 0,52–1,13	
ПР–18Х16Н8 ТЗР (ВТН)	осн.	7,4–8,0	15,9–17,0	1,1–1,7	1,7–1,9	—	—	V 7,4–8,4 Ti 2,9–3,5	

Окончание табл. 1.4

Марка, тип порошка	Содержание элементов %								Прим.
	Fe	Ni	Cr	B	C	Si	Mn	прочие	
ПР- X20H8Ю6 T2 P2 (ХТН)	осн.	7,5– 8,5	18,5– 21,5	2,3– 2,9	—	—	—	Ti 2,0– 2,5 Al 5,1– 6,1	
ПР- 15X12Ф6 Д (ХВС)	осн.	—	11,5– 12,5	—	1,4– 1,6	—	—	V 6,0– 7,0 Cu 0,4– 0,6	
ПХ18Н9	осн.	8,0– 11,0	16–20	—	0,12	0,8	1,0	—	
ДП1Н2В2 М	осн.	1,5– 1,8	10,5– 12	—	—	—	—	Mo – 0,35 W – 1,6	

Из-за небольшого количества флюсующих элементов бора и кремния эти материалы недостаточно полно оплавляются, поэтому для улучшения данной технологической операции в указанные сплавы перед напылением добавлялось до 10 масс. % порошков FeB и FeSi, а затем полученное покрытие оплавлялось пропанокислородным пламенем [179]. Металлографические исследования показали, что дополнительное легирование железных сплавов ферробором и феррокремнием способствует более полному оплавлению покрытия, измельчению зерна и перераспределению карбидной и боридной фаз, что улучшает физико-механические свойства покрытия. Их износостойкость в 3,2 раза выше, чем у стали 45, а срок службы деталей автомобилей, сельхозмашин, насосов, упрочненных данными сплавами, увеличился в 2–7 раз. Отечественные и зарубежные исследователи рекомендуют также специальные самофлюсующиеся сплавы на железной основе для упрочнения быстроизнашивающихся поверхностей, эксплуатирующихся в условиях абразивного и газообразного изнашивания при нормальных и повышенных температурах [5]. Так, в работе [203] есть сведения о самофлюсующемся сплаве на основе железа следующего состава: Cr – 31,2 %; B – 4,2 %; Si – 1,3 %; C – 0,6 %; Mn – 2,3 %. После плазменного напыления и оплавления покрытия пропанокислородным пламенем эти материалы достаточно полно оплаваются, поэтому для улучшения данной технологической операции в указанные сплавы перед напылением добавлялось до 10 масс. % порошков FeB и FeSi, а затем полученное покрытие оплавлялось пропанокислородным пламенем [179]. Металлографические исследования показали, что дополнительное легирование железных сплавов ферробором и феррокремнием способствует более полному оплавлению покрытия, измельчению зерна и перераспределению карбидной и боридной фаз, что улучшает физико-механические свойства покрытия. Их износостойкость в 3,2 раза выше, чем у стали 45, а срок службы деталей автомобилей, сельхозмашин, насосов, упрочненных данными сплавами, увеличился в 2–7 раз. Отечественные и зарубежные исследователи рекомендуют также специальные самофлюсующиеся сплавы на железной основе для упрочнения быстроизнашивающихся поверхностей, эксплуатирующихся в условиях абразивного и газообразного изнашивания при нормальных и повышенных температурах [5]. Так, в работе [203] есть сведения о самофлюсующемся сплаве на основе железа следующего состава: Cr – 31,2 %; B – 4,2 %; Si – 1,3 %; C – 0,6 %; Mn – 2,3 %. После плазменного напыления и оплавления покрытия пропанокислородным пламенем эти материалы достаточно полно оплаваются, поэтому для улучшения данной технологической операции в указанные сплавы перед напылением добавлялось до 10 масс. % порошков FeB и FeSi, а затем полученное покрытие оплавлялось пропанокислородным пламенем [179]. Металлографические исследования показали, что дополнительное легирование железных сплавов ферробором и феррокремнием способствует более полному оплавлению покрытия, измельчению зерна и перераспределению карбидной и боридной фаз, что улучшает физико-механические свойства покрытия. Их износостойкость в 3,2 раза выше, чем у стали 45, а срок службы деталей автомобилей, сельхозмашин, насосов, упрочненных данными сплавами, увеличился в 2–7 раз. Отечественные и зарубежные исследователи рекомендуют также специальные самофлюсующиеся сплавы на железной основе для упрочнения быстроизнашивающихся поверхностей, эксплуатирующихся в условиях абразивного и газообразного изнашивания при нормальных и повышенных температурах [5]. Так, в работе [203] есть сведения о самофлюсующемся сплаве на основе железа следующего состава: Cr – 31,2 %; B – 4,2 %; Si – 1,3 %; C – 0,6 %; Mn – 2,3 %.

кислородным пламенем, его твердость составляла HRC 64, а износостойкость соответствовала износостойкости сплава ПГ–СР4. Авторы [204] проводили исследования покрытий из самофлюсующегося железного сплава ПР–Х4Г2Р4С2–ФЮД. Производственные испытания скребков бегунов землесмесителя М–116, изготовляемых из стали 110 ПЗ, работающих в условиях интенсивного абразивного изнашивания, на которые наносили покрытия из данного сплава, показали, что их износостойкость повысилась в 3–4 раза.

Таким образом, использование эвтектических самофлюсующихся сплавов на основе железа в качестве защитных покрытий может решить проблему создания недефицитных износостойких сплавов с высокими технологическими свойствами для значительного повышения срока службы деталей. Но, несмотря на перспективность этих материалов, сведения о производстве и применении самофлюсующихся железных сплавов в технологии получения износостойких газотермических покрытий, а также исследования формирования их структуры и свойств в литературе практически отсутствуют.

ГЛАВА 2. ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для обеспечения высокой стойкости к изнашиванию и образованию трещин материалы покрытия должны обладать совокупностью трудносовместимых качеств – иметь высокие показатели твердости, прочности и пластичности. Кроме того, детали не должны подвергаться деформации при создании защитных покрытий. Это позволило бы восстанавливать и упрочнять детали, имеющие ограниченный запас усталостной прочности, в том числе достаточно большую номенклатуру длинномерных крупногабаритных деталей оборудования нефтехимических производств.

Предъявляемые требования требуют разработку технологии, которая должна основываться на исследованиях. Общая методика разработки составов и технологии формирования покрытия включает анализ условий работы, требования к физико-механическим и эксплуатационным свойствам, выбор состава порошков для покрытия, выбор технологии формирования покрытия (термическое напыление, лазерная наплавка или комбинированная технология), анализ микроструктур, механическая доводка до необходимого размера (по необходимости), испытания, оптимизация режимов формирования покрытия по результатам испытаний, выдача технологического процесса.

2.1. Оборудование для плазменного напыления и последующей лазерной обработки

Оборудование для плазменного напыления. Как отмечалось, для решения задач по восстановлению изношенных поверхностей и создания защитных покрытий одним из наиболее приемлемым является метод плазменного напыления. Это обусловлено тем, что данный метод наиболее универсален как по номенклатуре упрочняемых деталей, так и по использованию защитных материалов для покрытий. Он позволяет наносить композиционные покрытия небольшой толщины (наибольшая толщина обычно не превышает 0,6 мм, тогда как при газоплазменном напылении – достигает 0,8–1,0 мм) без перемешивания с материалом основы. При этом достигается довольно низкая пористость, однако наблюдается недоста-

точно высокая прочность сцепления покрытия с основой (15–20 МПа). Этот недостаток может быть успешно устранен последующим лазерным оплавлением, в результате которого прочность сцепления становится на порядок выше. Кроме того, метод плазменного напыления является достаточно высокопроизводительным (от 1 до 10 кг/ч при напылении вручную и до 20 кг/ч при механизированных и автоматизированных способах) [205].

Для нанесения покрытий использовали установку плазменного напыления УПУ–3Д с источником питания ИПН–160/600. Установка отличается простотой и надежностью в работе, высокой стабильностью, что обуславливает ее широкое применение. Использовали плазматрон ПП–25, который обеспечивает напыление порошковых материалов широкой гаммы: карбидов, силицидов, оксидов, самораспадающихся сплавов, керамики, а также других материалов.

В качестве плазмообразующего газа был выбран азот как наименее дефицитный, безопасный и наиболее применяемый по энергетическим параметрам (энергии ионизации).

Как возможная альтернатива плазменного напыления для небольших площадей обработки исследовался и метод нанесения порошков клеевых методов с последующим лазерным оплавлением. Существующие методы нанесения порошковых смесей на клеевой основе под оплавление лазером описаны в работе [154]. Технологический процесс нанесения клеевого покрытия состоял из нескольких стадий, основными из которых являются: подготовка поверхности, приготовление клеевой смеси, нанесение и отверждение получаемого покрытия [206]. Для улучшения прочности сцепления между клеевым покрытием и основой последнюю подвергали дробеструйной обработке колотой дробью ДСК или ДЧК ГОСТ 11964.

Особую роль при приготовлении паст для клеевого покрытия играл правильный выбор связующего вещества. При последующей лазерной обработке возможно возникновение сажеобразных продуктов сгорания и разложения большинства связок, что может привести к периодическому экранированию излучения. В результате образуются швы с большим проплавлением подложки, повышенной пористостью, неравномерной глубиной проплавления и невысоким содержанием легирующих элементов в слое. Хорошие результаты получены при использовании связок на нитроцеллюлозной основе с небольшим содержанием сухого остатка (цапонлак, клей БФ–2, ок-

сиэтилцеллюлоза). Эти связи под воздействием лазерного луча сгорали с образованием газообразных продуктов и не препятствовали формированию валиков [64]. Также очень важно и процентное содержание связующего вещества в смеси. Слишком малое его содержание приводило к осыпанию порошка с подложки, а большое – к выгоранию клея в покрытии в процессе лазерной обработки.

Пасту готовили смешиванием трех компонентов: клея «АГО», ацетона и порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф, наносили на поверхность кистью и выдерживали на воздухе при комнатной температуре 1 час для полного удаления растворителя из клеевого слоя [206, 207].

Оборудование для лазерной обработки. Первыми установками для поверхностной обработки материалов использовались лазеры импульсного действия. Однако лазерные установки импульсного действия характеризуются невысокой средней мощностью, поэтому их использование целесообразно для обработки деталей небольших размеров.

В течение многих лет CO_2 – лазер непрерывного действия остается самым мощным среди когда-либо разработанных промышленных лазеров. Ему отдается предпочтение в процессе сварки, резки, термоупрочнения. Мощность непрерывных CO_2 – лазеров может достигать сотни киловатт, что позволяет значительно повышать производительность обработки.

В этих лазерах в качестве активной среды использовали смесь газов CO_2 , He, N_2 . Длина волны генерируемого излучения – 10,6 мкм. Они способны работать в импульсном и непрерывном режимах, иметь высокую пространственную когерентность и промышленный КПД равный примерно 10–15 % [208]. Причем, стоимость CO_2 – лазеров в течение двух последних десятилетий несколько снизилась, стоимость применяемых газов невысока, характеристики стабильны. Лазеры легки в управлении и безопасны при соблюдении правил эксплуатации [144, 209].

Исходя из всего выше перечисленного, для оплавления композиционных покрытий при разработке технологии использованы лазерные установки непрерывного действия ЛГН–702 мощностью 800 Вт и Комета–2 мощностью 1200 Вт.

Нами для решения поставленных задач был использован газовый CO_2 – лазер непрерывного действия ЛГН–702 «Кардамон» с продольной прокачкой. Его основные параметры:

- активная среда $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{He}$;
- мощность излучения, 800–1000 Вт;
- расходимость, 3,0 мрад;
- длина волны излучения, 10,6 мкм;
- стабильность излучения, $\pm 10\%$;
- КПД, 10 %.

Помимо непосредственно лазерной установки, в технологический комплекс входят системы подвода излучения в зону обработки, отклоняющие зеркала которой изготовлены из электролитической тщательно отполированной меди, фокусировки с линзами из арсенида галлия и с фокусным расстоянием 140 мм, блокировки и контроля лазерного излучения, обеспечивающие соблюдение требований техники безопасности, а также система относительного перемещения лазерного луча и обрабатываемой поверхности. Оно осуществляется движением детали при неподвижном луче на базе модернизированного рабочего стола фрезерного станка 675 ПФ1 и смонтированными на нем приспособлениями.

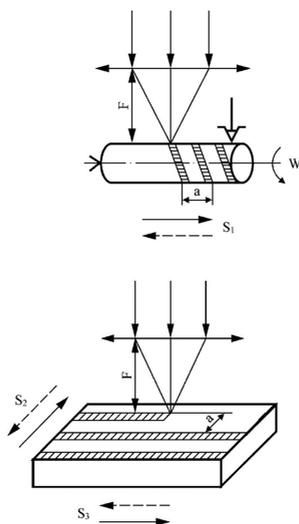


Рис. 2.1. Схема оплавления покрытий лазерным излучением

На рис. 2.1. показана схема лазерной обработки как цилиндрических, так и плоских деталей. Необходимая плотность мощности лазерного излучения достигается путем изменения расстояния F , ха-

рактизирующего степень фокусировки луча, а относительная скорость взаимного перемещения – путем изменения угловой W или линейной скорости S_3 , обеспечиваемых приспособлениями. Достигнуть сплошности оплаиваемой поверхности возможно задавая тот или иной шаг обработки «а», который формируется продольной S_1 или поперечной S_2 подачей.

На рис. 2.2 представлен общий вид установки. Лазер работал на смеси трех газов: углекислого, азота и гелия. Возбуждение рабочей среды происходило за счет тлеющего разряда.

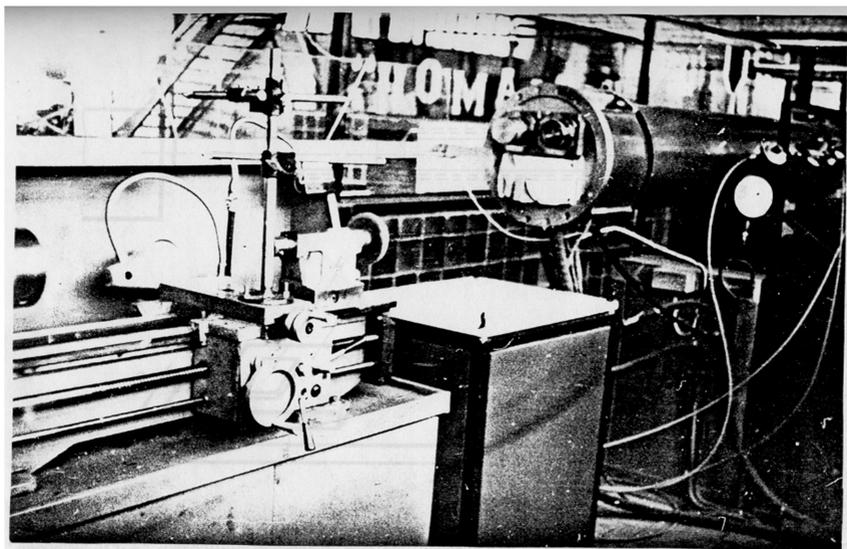


Рис. 2.2. Общий вид лазерной установки непрерывного действия

Лазерное излучение передается к обрабатываемой детали с помощью системы зеркал. Оптическая система включала поворотное зеркало и фокусирующую линзу. Обрабатываемую деталь закреплена на столе фрезерного станка, который перемещали относительно неподвижного лазерного луча. Варьирование скорости перемещения достигали изменением продольной подачи стола S_1 фрезерного станка при обработке плоских образцов и изменением скорости вращения ω при обработке цилиндрических образцов в приспособлении, установленном на столе фрезерного станка.

Степень перекрытия лазерных дорожек обеспечивали шаговым перемещением (поперечной подачей стола) S_2 для плоских образцов выбором соотношения ω и S_1 для цилиндрических поверхностей. Изменением степени фокусировки луча за счет перемещения S_3 образца относительно неподвижной линзы достигали необходимую плотность мощности (рис. 2.3).

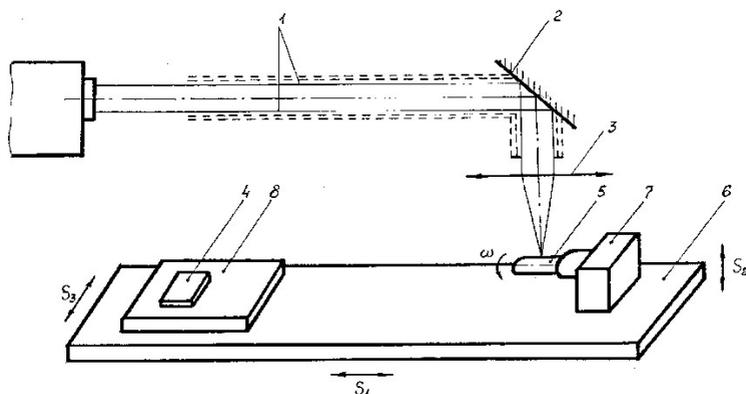


Рис. 2.3. Схема технологической лазерной установки:

- 1 – лазерный луч; 2 – поворотное зеркало; 3 – фокусирующая линза;
- 4 – плоский образец; 5 – цилиндрический образец; 6 – стол фрезерного станка;
- 7 – приспособление; 8 – столик для плоских образцов.
- S_1 – продольная подача стола; S_2 – перемещение образца относительно неподвижной линзы; S_3 – шаговое перемещение стола;
- ω – скорость вращения при обработке цилиндрических образцов

2.2. Математическое обеспечение проведения исследований

Для исследований комбинированных защитных покрытий, получаемых с использованием лазерного оплавления, был применен метод полного факторного эксперимента. Структура, свойства и работоспособность покрытий в значительной степени зависят от технологических параметров лазерной обработки (скорость перемещения луча, его диаметр, коэффициент перекрытия лазерных дорожек).

Для исследования влияния параметров на структуру и некоторые физико-механические свойства покрытий использован один из ме-

тодов математического планирования – метод полного факторного эксперимента [210].

Поскольку число варьируемых параметров невелико, оказалось возможным реализовать полную реплику, в которой число опытов равно 2 в степени, равной числу факторов: $N = 2k$, позволяющую в ходе эксперимента варьировать одновременно несколькими параметрами различной физической природы и получать раздельную, независимую оценку коэффициентов, что невозможно, например, при реализации дробной реплики. При этом необходимо, чтобы все независимые переменные, влияющие на процесс, изменялись на двух уровнях: минимальном и максимальном.

Серия состояла из 8 основных опытов. Полагалась линейная модель зависимостей, которая учитывала взаимодействие факторов:

$$Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_2X_2 + B_3X_3 + \\ + B_{12}X_1X_2 + B_{13}X_1X_3 + B_{23}X_2X_3, \quad (2.1)$$

где Y – параметры оптимизации, X_i – варьируемые факторы, B_{ij} – коэффициенты регрессии, описывающие направление и степень влияния каждого из факторов на параметры оптимизации.

X_1 – нормированное значение скорости перемещения лазерного луча (фактически производилось перемещение образца под лучом).

X_2 – нормированное значение диаметра луча лазера в месте соприкосновения с поверхностью материала.

X_3 – нормированное значение коэффициента перекрытия лазерных дорожек, т.е. отношение шага поперечной подачи (расстояние между средними линиями дорожек) к диаметру пятна.

Если фактор $X_3 < 1$, то происходило двукратное воздействие лазерного луча на часть поверхности металла.

Для составления таблицы данных (матрицы планирования) определены границы изменения основных входных параметров, в качестве которых были приняты технологические параметры лазерной обработки. Технологические факторы выбраны исходя из возможности их изменения при условии точного измерения их величин, а также исходя из их взаимной независимости (ортогональности).

Матрица планирования показана в табл. 2.1. В четвертой колонке не указан коэффициент перекрытия лазерных дорожек при оплавлении покрытий, содержащих W_4C , MoB и TaB .

Таблица 2.1. Матрица планирования эксперимента для полнофакторного эксперимента

Природа варьируемого фактора	Скорость луча лазера, м/с	Диаметр луча, м	Коэффициент перекрытия
Код фактора	X_1	X_2	X_3
Основной уровень	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,0
Интервал варьирования	50	1,0	0,2
Величина факторов в опытах (по номерам) основной матрицы			
Опыт 1	–	–	–
2	+	–	–
3	–	+	–
4	+	+	–
5	–	–	+
6	+	–	+
7	–	+	+
8	+	+	+

Для оценки достоверности результатов и адекватности модели повторные опыты проведены трижды на основном уровне. Описанный эксперимент реализован трижды – при использовании в качестве упрочняющей добавки карбидов бора, а также боридов молибдена и тантала.

Основное число параметров оптимизации, для которых были рассчитаны математические модели, представляли собой характеристику фазового состава и структуры, полученные в результате рентгеноструктурного анализа.

Математическая модель рассчитана для следующих параметров оптимизации (серия 1 – для борида молибдена, 2 – для борида тантала, 3 – карбида бора):

Y_1 – количество твердого раствора на основе железа, % по объему;
 Y_2 – количество боридов в покрытии, % по объему (для серии 1 – MoB, серии 2 – TaB);

Y_3 – количество боридов железа (Fe_2B , FeB), % по объему для трех серий экспериментов;

Y_4 – количество элементов (для серии 1 – Mo, для серии 2 – Ta), % по объему;

Y_5 – количество Fe_3C , % по объему, для трех серий;

Y_6 – количество остальных карбидов (VC , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, Cr_2C_3), % по объему, для трех серий;

Y_7 – количество боридов хрома (CrB_2 , CrB), % по объему;

Y_8 – количество упрочняющей фазы – для серии 1: (Fe_2B , FeB , CrB_2 , CrB , VC , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, Cr_2C_3) + MoB, для серии 2 – те же составляющие + TaB, для серии 3 – те же составляющие, но без MoB и TaB, % по объему;

Y_m – средняя микротвердость по толщине покрытия, ГПа;

$Y_{изн}$ – величина интенсивности изнашивания;

$Y_{ш}$ – величина микрогеометрии поверхности (параметр R_a);

Y_{R_a} – степень шероховатости поверхности (амплитуда высот неровностей, мм, по данным профилографирования).

План второго порядка применяется в случае неадекватности линейного уравнения. Поэтому в работе была рассмотрена возможность перехода к плану второго порядка [211].

Для этого параметр X_3 (коэффициент перекрытия лазерных дорожек) принят на максимальном уровне, который приравнен к единице.

Получена двухфакторная модель, установившая зависимость между количеством вещества, %, скоростью луча лазера (X_1) и диаметром луча лазера (X_2). Для этого построена матрица 3×3 , где 3 – три уровня скорости луча лазера ($0,83 \cdot 10^{-3}$, $1,67 \cdot 10^{-3}$, $2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с) и три уровня диаметра луча лазера ($1 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $3 \cdot 10^{-3}$ м). Далее проведены эксперименты в звездных точках, матрица плана и результаты представлены в табл. 2.2.

В каждой строке матрицы плана проведены три параллельных опыта ($n = 3$) для определения дисперсии параметра оптимизации S_1^2 и ошибки воспроизводимости S_1 .

Таблица 2.2. Матрица плана 3×3

N	X_1	X_2	$X_1 X_2$	$\tilde{\sigma}_1^2$	$\tilde{\sigma}_2^2$	$Y_{\text{эксп.}}$	$Y_{\text{расч.}}$
1	–	–	+	+	+	Y_1	Y_1
2	–	0	0	+	0	Y_2	Y_2
3	–	+	–	+	+	Y_3	Y_3
4	0	–	+	0	+	Y_4	Y_4
5	0	0	0	0	0	Y_5	Y_5
6	0	+	–	0	+	Y_6	Y_6
7	+	–	+	+	+	Y_7	Y_7
8	+	0	0	+	0	Y_8	Y_8
9	+	+	–	+	+	Y_9	Y_9
Σ	$1Y$	$2Y$	$12Y$	$11Y$	$22Y$	$0Y$	

После обработки экспериментальных данных получена адекватная модель (при ошибке эксперимента $S_3 = 5\%$ от средней величины исследуемого параметра). В случае получения адекватной модели с недостаточным количеством значимых коэффициентов необходимо повышать точность эксперимента до $S_3 = 1\%$.

$1Y, 2Y, 12Y, 11Y, 22Y, 0Y$ – алгебраическая сумма произведения столбца $Y_{\text{эксп.}}$ на соответствующие столбцы матрицы ($X_1, X_2, X_{12}, X_2^2, X_3^2$), которые привели в строке Σ .

В табл. 2.3 X_1 и X_2

$$X_i = \frac{\tilde{X}_i - 0,5(\tilde{X}_{i\max} + \tilde{X}_{i\min})}{0,5(\tilde{X}_{i\max} - \tilde{X}_{i\min})}, \quad (2.2)$$

где X_i – кодированный уровень i -того фактора, $\tilde{X}_i, \tilde{X}_{i\max}, \tilde{X}_{i\min}$ – натуральные значения текущего, максимального и минимального i -го фактора.

Обработка результатов эксперимента проведена по методике [211]. Коэффициенты уравнения регрессии рассчитаны по формулам:

$$b_0 = A_0 (0Y - 22Y), \quad (2.3)$$

$$b_i = A_i (iY), \quad (2.4)$$

$$b_{ij} = A_{ij} (ijY), \quad (2.5)$$

$$b_{ii} = A_{ii} (iiY) - A_{0i} (0Y), \quad (2.6)$$

где b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii} – коэффициенты уравнения регрессии, $A_0, A_{0i}, A_i, A_{ij}, A_{ii}$ – коэффициенты, использованные из табл. 2.19 [211].

В результате получено уравнение, которое установило связь между диаметром луча лазера (X_2) и коэффициентом перекрытия лазерных дорожек (X_3) и количеством вещества, содержащегося в получаемых покрытиях.

Значимость полученного уравнения регрессии проверена с помощью доверительного интервала Δb_i и определена для каждой группы коэффициентов по формулам

$$\Delta b_0 = t \cdot S_2 \cdot \sqrt{A_0}, \quad (2.7)$$

$$\Delta b_i = t \cdot S_2 \cdot \sqrt{A_i}, \quad (2.8)$$

$$\Delta b_{ij} = t \cdot S_2 \cdot \sqrt{A_{ij}}, \quad (2.9)$$

$$\Delta b_{ii} = t \cdot S_2 \cdot \sqrt{A_{ii}}, \quad (2.10)$$

где t – табличный коэффициент Стьюдента; S_2 – ошибка эксперимента.

Адекватность уравнения определена при помощи критерия Фишера

$$F = \frac{S_{ад}^2}{S_y^2}, \quad (2.11)$$

где $S_{ад}^2$ – дисперсия адекватности, возникшая вследствие разницы ($\Delta y_u = y_o - y_p$) экспериментального и расчетного значения числа циклов в каждой строке. Она рассчитана по формуле

$$S_{ад}^2 = \frac{\Delta y_u^2}{N - m}, \quad (2.12)$$

где m – число значимых коэффициентов, N – число опытов (строк).

Корреляционный анализ между выходными параметрами оптимизации (например, между фазовым составом полученного покрытия и его интенсивностью изнашивания) проведен на ПЭВМ с помощью программы «Аpproximator». Для каждой пары факторов рассчитаны коэффициенты парной корреляции по всем возможным вариантам взаимодействий согласно табл. 2.3.

Таблица 2.3. Виды функций корреляции

Номер кода	Уравнение корреляции	Номер кода	Уравнение корреляции
1	$Y = A + BX$	9	$Y = A \cdot X^B$
2	$Y = 1/(A + BX)$	10	$Y = A = B \cdot \ln(X)$
3	$Y = A + B/X$	11	$Y = A = B \cdot \lg(X)$
4	$Y = X/(A + D/X)$	12	$Y = A/(B + X)$
5	$Y = A \cdot B^X$	13	$Y = A \cdot X/(B + X)$
6	$Y = A \cdot e^{(BX)}$	14	$Y = A \cdot e^{(B/X)}$
7	$Y = A \cdot 10^{(BX)}$	15	$Y = A \cdot 10^{(B/X)}$
8	$Y = 1/(A + B \cdot e^{-X})$	16	$Y = A = B \cdot X^N$

Симплекс метод применен для выбора оптимального качественно-го, а впоследствии и количественного состава многокомпонентной обмазки, наносимой на клеевые покрытия, под последующее лазерное оплавление. Использован метод математического моделирования на симплексных решетках Шеффе (модель «состав – свойство») [212].

Исследуемая система содержала 3 варьируемых компонента (ТаВ, МоВ и В₄С). Поэтому в качестве симплекса использованы модели второго и третьего порядков.

Первая серия опытов состояла из 9 основных опытов, вторая – из 9 основных и одного дополнительного опытов. Полученная модель учитывала взаимодействие факторов:

$$Y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^q \gamma_{ij} (x_i - x_j) + \sum_{i=1}^q \delta_{ijk} x_i x_j x_k, \quad (2.13)$$

где Y – параметры оптимизации, x_i – варьируемые факторы, $\beta_i, \beta_{ij}, \gamma_{ij}, \delta_{ijk}$ – коэффициенты регрессии, описывающие направление и степень влияния каждого из факторов на параметры оптимизации, q – количество компонентов, $x_i - (z_i)$ – кодированные уровни содержания компонентов.

Для составления таблицы данных (матрицы планирования) определены пределы изменения основных входных параметров, в качестве которых принято содержание легирующих элементов в обматке (табл. 2.4):

Таблица 2.4. Матрица эксперимента для определения количества легирующих веществ

Концентрация компонентов обматки (в долях единицы)			Y_i Количество легирующих элементов
V_4C $x_1 = z_1$	TaB $x_2 = z_2$	MoB $x_3 = z_3$	
1,0	0	0	Y_1
0	1,0	0	Y_2
0	0	1,0	Y_3
1/2	1/2	0	Y_{112}
1/2	0	1/2	Y_{122}
0	1/2	1/2	Y_{113}
1/2	1/4	1/4	Y_{133}
1/4	1/2	1/4	Y_{223}
1/4	1/4	1/2	Y_{233}

Примечание: $x_1 = z_1$ – содержание V_4C , $x_2 = z_2$ – содержание TaB , $x_3 = z_3$ – содержание MoB .

Коэффициенты уравнения (2.13) определены по формулам

$$\beta_1 = Y_1, \beta_2 = Y_2, \beta_3 = Y_3, \quad (2.14)$$

$$\left. \begin{aligned} \beta_{12} &= \frac{9}{4}(Y_{112} + Y_{122} - Y_1 - Y_2) \\ \beta_{13} &= \frac{9}{4}(Y_{113} + Y_{133} - Y_1 - Y_3) \\ \beta_{23} &= \frac{9}{4}(Y_{223} + Y_{233} - Y_2 - Y_3) \end{aligned} \right\}, \quad (2.15)$$

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{12} &= \frac{9}{4}(3Y_{112} - 3Y_{122} - Y_1 - Y_2) \\ \gamma_{13} &= \frac{9}{4}(3Y_{113} - 3Y_{133} - Y_1 - Y_3) \\ \gamma_{23} &= \frac{9}{4}(3Y_{223} - 3Y_{233} - Y_2 - Y_3) \end{aligned} \right\}, \quad (2.16)$$

$$\beta_{123} = 27 Y_{123} - \frac{27}{4} (Y_{112} + Y_{122} + Y_{133} + Y_{223} + Y_{233}) + \frac{9}{2} (Y_1 + Y_2 + Y_3). \quad (2.17)$$

В качестве выходных параметров использована оптимальная смесь легирующих элементов в % по объему (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Симплекс решетчатый план третьей степени для определения интенсивности изнашивания

Концентрация компонентов обмазки (в долях единицы)			Y_i $I, \text{ мкм}$
$\text{В}_4\text{С } x_1 = z_1$	$\text{ТаВ } x_2 = z_2$	$\text{МоВ } x_3 = z_3$	
1,0	0	0	Y_1
0	1,0	0	Y_2
0	0	1,0	Y_3
2/3	1/3	0	Y_{112}
1/3	2/3	0	Y_{122}
2/3	0	1/3	Y_{113}
1/3	0	2/3	Y_{133}
0	2/3	1/3	Y_{223}
0	1/3	2/3	Y_{233}
1/3	1/3	1/3	Y_{123}

В качестве выходного параметра во втором случае использована Y_i – интенсивность изнашивания клеевого покрытия.

Для определения параметров оптимизации и ошибки воспроизводимости в каждой строке матрицы проведены три параллельных опыта ($n = 3$). Предварительно проверена однородность дисперсий строк по критерию Кохрена. Расчет этих характеристик осуществлен по формуле

$$S_y^2 = \frac{\sum_{u=1}^N \sum_{i=1}^n (y_{in} - \overline{y_n})^2}{N(n-1)}, \quad (2.18)$$

где y_i – значения параллельных опытов в каждой строке, $\overline{y_i}$ – среднее значение опыта в i -ой строке, N – число строк в матрице плана, n – количество параллельных опытов в каждой строке.

Адекватность модели проверена с помощью критерия Стьюдента

$$t = \frac{(y_u - \overline{y_n})}{S_y \sqrt{r + \varepsilon}}, \quad (2.19)$$

где i – порядковый номер контрольного опыта, y_n – экспериментальное значение отклика в контрольной точке, а \bar{y} – расчетное значение отклика в этой точке, S – средняя квадратическая ошибка эксперимента (воспроизводимость опытов), ε – поправочный коэффициент, зависящий только от состава смесей, который определяется с помощью диаграммы [212].

Оценка значимости коэффициентов уравнений определена по формуле:

$$\Delta b_{кр} = t \cdot S \cdot b_i \quad (2.20)$$

Определены и доверительные интервалы Δb_i . После расчета коэффициентов получено искомое уравнение. По полученным математическим моделям проведена оптимизация на ПЭВМ.

2.3. Исследование микроструктуры, определение микротвердости и пористости

Покрытия системы Fe–Cr–B–Si являются сильно чувствительными к условиям нагрева, а характер получаемой структуры определяет качество упрочненного слоя. Исходя из этого, одним из основных критериев определения качества получаемых покрытий служат результаты металлографических исследований.

Исследование проведены на образцах $\varnothing 50$ мм из стали 40X. После нанесения покрытий клеевым и плазменным методами нанесены поглощающие покрытия или слой легирующих элементов и проведена лазерная обработка поверхности. Затем образцы разрезаны поперек лазерных дорожек для исключения влияния нестабильности температурных условий нагрева и охлаждения на краях образца. Поперечные шлифы изготовлены по общепринятой методике (после заливки образцов в специальную пластмассу, предохраняющую края от заваливания). Поверхность покрытия и поперечные шлифы доведены механическим полированием в водном растворе окиси алюминия. Для выявления микроструктуры образцы протравлены в 5 %-м растворе пикриновой кислоты в спирте, затем в 5 %-м растворе азотной кислоты в спирте.

Протравленные образцы были изучены на световом металлографическом микроскопе «Unimet» (Япония) при увеличении $\times 400$.

Точечный микрорентгеноспектральный анализ проведен на рентгеновском микроскопе МРЭМ–200.

Микроанализ позволяет определить микроструктуру и фазовый состав наплавленного слоя оценить количество и распределение различных фаз, а, следовательно, установить связь химического состава, режимов лазерной обработки защитного покрытия с его микроструктурой, физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

Для указанных исследований использовались образцы в форме параллелепипеда размерами $10 \times 20 \times 80$ мм, которые разрезались в плоскости перпендикулярной оплавленному лазерным излучением покрытию поперек лазерных дорожек. Шлифы подготавливались по стандартной методике [213].

Структуру наплавленного слоя изучали с помощью металлографических микроскопов «Neophot–2» и «Polyvar» фирмы «Reichert» при увеличении 100–600. Перед исследованием шлифы травили 4 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте, а более наглядное распределение боридной составляющей выявляли травлением реактивом «Мураками» [214].

Исследование структурных и фазовых превращений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН–3 в $\text{FeK}\alpha$.

Распределение элементов в покрытии, их количественные оценки определяли с помощью рентгеновского сканирующего микроанализатора «Microscan–5» с чувствительностью метода до 10–1 %. В качестве эталонов использовали химически чистые железо, хром, кремний, медь, ванадий, марганец.

Измерение твердости покрытий проводили после их зачистки на твердомере ТК–2 при нагрузках 294 и 98 Н. На каждую точку брали 10–15 уколов. Микротвердость покрытий и их структурных составляющих исследовалась на микротвердомере ПМТ–3 при нагрузке 0,49 Н по 10 отпечатков на точку.

Микротвердость зон упрочнения является одним из наиболее важным показателем лазерного легирования, так как в значительной степени влияет на эксплуатационные характеристики материалов. Улучшение антифрикционных свойств покрытий, как правило, связывают с повышением их микротвердости [215].

Испытания на микротвердость применены для исследования тонких поверхностных слоев и отдельных структурных составляющих. Максимальная нагрузка при данных испытаниях составила 2 Н.

Исследования проведены на приборе ПМТ–3 путем вдавливания в испытуемый образец четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° при нагрузке 20 Г (0,19 Н), 50 Г (0,49 Н) и 100 Г (0,98 Н) (ГОСТ 9450–76). Подготовка поверхности образцов для измерения твердости проведена так же, как и для металлографического анализа.

На основании результатов исследований графически построена закономерность распределения микротвердости по глубине.

Пористость покрытий, нанесенных напылением, как правило, значительная. Причиной наличия пор в напыленном слое являются: недостаточный прогрев отдельных частиц, возможная упругая деформация частиц при ударе о поверхность, недостаточная пластичность частиц, взаимное влияние газов и напыляемой частицы и др.

При эксплуатации напыленных деталей поры, поглощая смазку, облегчают условия трения деталей, работающих со смазочным материалом при ее недостатке и трении без смазочного материала. Однако с увеличением количества пор в материале значительно ухудшаются его механические свойства: пластичность, вязкость и др. В связи с этим для напыленных покрытий определение пористости является обязательным. По ней судят о качестве напыляемого материала. Существует несколько способов определения пористости, в частности, весовая пористость, которая определяется по формуле.

$$Q_b = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}, \quad (2.21)$$

где Q_1 – масса образца до пропитки в масле, кг (Н);

Q_2 – масса образца после пропитки в масле, кг (Н).

Для пропитки обычно выбирают масло АК–10, нагретое до температуры 386–371 К, чтобы температура масла в ванне при пропитке поддерживалась постоянной, ее помещают в водяную баню. Продолжительность пропитки обычно установлена опытным путем до полного насыщения и составляет примерно 35–40 часов. Объемная пористость определена по формуле

$$Q_b = \frac{Q_1 - Q_2}{\gamma} \cdot \frac{1}{C} \cdot 100\% \quad (2.22)$$

где Q_1, Q_2 – масса образца до и после пропитки в масле, Н;

γ – удельная плотность масла, кг/м³ (Н/м³);

C – объем напыленного слоя, м³.

Удельный вес напыленного материала определяется пикнометрическим способом.

Исследование ударной вязкости. Испытания на ударную вязкость являются самым распространенным способом определения механических характеристик металлов и сплавов при динамическом нагружении. Обычные статические испытания не воспроизводят реальных условий работы большинства деталей, в связи с этим испытания на ударную вязкость позволяют более полно исследовать технологические возможности материалов, оценить их склонность к хрупкому разрушению, качество проведенной термической обработки, однородность структуры.

Испытания проводили по схеме, предложенной Шарли [149], на маятниковом копре типа МК–30 (рис. 2.4).

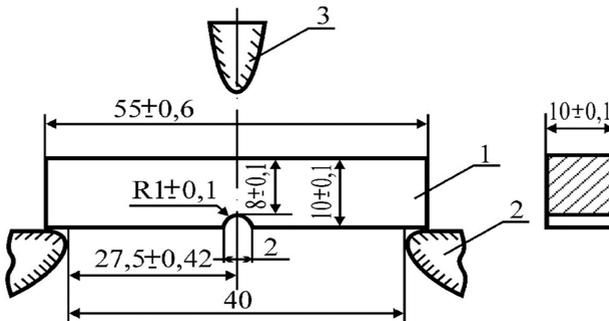


Рис. 2.4 Схема испытания на ударную вязкость и используемый образец

Образец 1, выполненный по ГОСТ 9454–78, располагается на двух опорах 2, а удар маятникового бойка 3 производится посередине образца, против надреза.

Величину ударной вязкости a_K определяли по формуле:

$$a_K = \frac{A}{F_0} \frac{\text{кгс} \cdot \text{м}}{\text{см}^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{м}^2} \right),$$

где A – работа, расходуемая для ударного излома образца;

F_0 – площадь первоначального сечения образца.

Работа удара в свою очередь равна:

$$A = m(h_1 - h_2),$$

где m – масса маятника;

h_1 – высота падения маятника;

h_2 – высота вторичного подъема маятника.

Для количественной оценки ударной вязкости образцы выполняли из сплавов в литом состоянии. Однако данные значения не всегда соответствуют значениям ударной вязкости сплавов после лазерного оплавления, в силу значительной разницы структур. А так как на используемой лазерной установке невозможно получить образцы данных размеров, то применительно к покрытиям, полученным с помощью лазерного излучения, исследовали относительную ударную вязкость.

На подложку из стали 45 размерами 55×10 мм напыляли слой покрытия толщиной 2 мм, оплавливали его и механически отделяли, т.к. прочность сцепления была не высока в силу отсутствия сваривания покрытия и основы. Полученную пластину подвергали разрушению.

Для большей достоверности результатов исследования использовали десять образцов на одно значение.

Исследование грануляции порошковых материалов. Грануляцию порошковых материалов определяли путем распределения частиц, находящихся во взвешенном состоянии в электролите, согласно принципу Культер на счетчике ТА2. Данный принцип основан на изменении электрического сопротивления в момент прохождения частиц через калиброванное отверстие (рис. 2.5). Возникающие при этом импульсы прямо пропорциональны объему частиц.

Счетчик детектирует 5000 частиц в секунду и распределяет их по количеству и по объему в зависимости от диаметра.

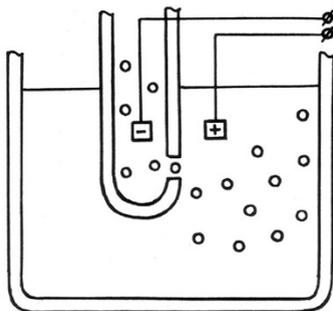


Рис. 2.5. Схема определения размеров частиц порошкового материала

2.4. Методика определения прочности сцепления покрытия и основы

Одной из наиболее важных эксплуатационных характеристик покрытий является прочность сцепления покрытия и основы. Многочисленные исследования работоспособности деталей с покрытиями убедительно показали, что, несмотря на то, что воздействие внешней среды испытывают поверхности покрытий, основной причиной их разрушения является недостаточная связь между материалами покрытия и основы [35].

Для проведения эксперимента была разработана оснастка, представленная на рис. 2.6.

Исследования прочности сцепления покрытия и основы проводили на разрывной машине «RIENLE» с плавно изменяющимся усилием от 0 до 50 000 Н на штифтах из стали 40Х, вставленных один в другой и притертых друг к другу. Торцы конусов представляли собой концентрические кольца. Диаметр меньшего конуса 12 мм, большего 20 мм. Такая конструкция штифтов позволила получить более однородный отрыв.

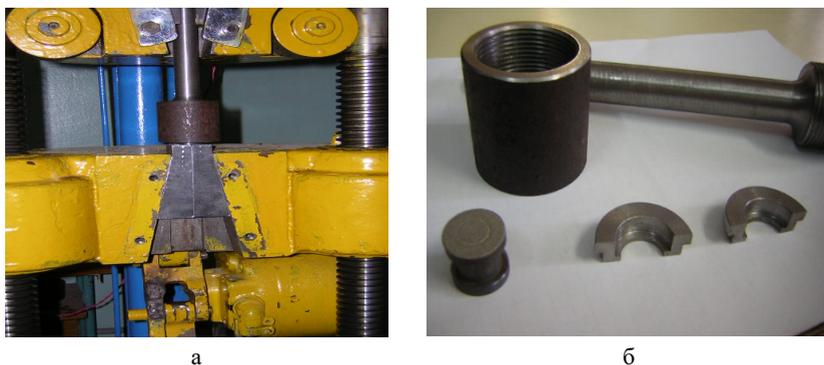


Рис. 2.6. Оснастка для измерения прочности сцепления покрытия с основой:
а – рабочая часть машины «RIENLE»;
б – слева направо: испытуемый образец, оправка, сухарики

Применявшийся метод штифтовой пробы основан на непосредственном определении силы, направленной перпендикулярно к напыленной и оплавленной поверхности и отрывающей покрытие от основного материала [216, 217]. Для закрепления образца в разрывной машине использованы специальные оправки, соединяемые с захватами разрывной машины при помощи гибких тросов. Это обеспечило перпендикулярность усилия отрыва торцевой поверхности образца. Применяли минимальную скорость нагружения, обеспечивающую статический характер нагрузки. Усилие P_0 , соответствующее моменту отрыва покрытия от штифта, отмечали на шкале, проградуированной в килограммах, а затем переведены в ГПа. Прочность сцепления покрытия и основы и площадь торцевой поверхности штифта определены по формулам

$$\sigma_c = \frac{P_0}{A}, \quad A = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, \quad (2.23)$$

С целью сопоставления получаемых значений σ_c для разных образцов толщину напыляемых и клеевых покрытий выдерживали постоянной – 0,6 мм. Неизменным сохраняли интервал времени между дробеструйной обработкой и нанесением клеевых покрытий, а также напылением. Для обеспечения статистической достоверно-

сти использовали по десять образцов с покрытиями, нанесенными при одинаковых режимах.

Поверхность штифта под клеевые и плазменные покрытия готовили следующим образом: вначале ее обезжировали этиловым спиртом, затем производили обдувку дробью. После дробеструйной обработки штифт проворачивали в приспособлении для устранения погрешности. На поверхность образца наносили порошковый сплав клеевым методом (в порошковый слой для клеевого покрытия добавлено 3 % клея «АГО» к ацетону) или наносили на поверхность методом плазменного напыления с использованием установки УПУ-3Д с источником питания ИПН и плазмотроном ПП-25 на режимах: $I = 250$ А, $U = 80$ В, $z = 0,6$ МПа. Толщина слоя 0,6 мм [218]. Далее на слой, напыленный плазмой наносили поглощающее покрытие (желтая гуашь). При клеевом методе вместо него использовали легирующую обмазку на основе карбида бора.

Оплавление осуществляли непрерывным лазером ЛГН-702 мощностью $N = 800$ Вт при диаметре пятна лазерного луча от $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м до $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ м со скоростями перемещения $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с и коэффициентами перекрытия $k_1 = 0,8$ и $k_2 = 1,2$ с целью получения единого фазового состава и заданных свойств по всей толщине покрытия.

2.5. Методика определения микрогеометрии покрытий

Исследование микрогеометрии поверхностей после лазерного оплавления проводилось по профилограммам, снятым на профилографе – профилометре модели 252 при 200 – кратном вертикальном увеличении и горизонтальном увеличении равным 5. Использование увеличения большей кратности оказалось нецелесообразным из-за больших значений микрогеометрии покрытий (параметра R_a). Съемка профилограмм производилась в нескольких сечениях при перемещении щупа прибора поперек направления лазерных дорожек.

Критерий оценки и классификации микрогеометрии поверхностей определяются ГОСТ 2789-73.

Оценка проводилась по значению параметра R_a . Диапазон варьирования параметров обработки соответствовал приведенным в таблицах (табл. 2.1, 2.3). Значение параметра R_a измерено вдоль и поперек лазерной дорожки. Поскольку значение параметра R_a ,

измеренного поперек дорожек лазерной обработки, служит оценочным параметром, используемым при назначении припуска, большое внимание уделялось именно этому параметру.

Исследование коррозионной стойкости покрытий. Для исследования параметров коррозии изготавливались образцы из стали 45 и 25Л размерами $\text{Ø}12 \times 6$, на которые наносились покрытия по технологии, описанной выше. Потенциодинамические кривые снимали на потенциостате П-5827М при температуре $T = 295 \text{ К}$ и естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока, а электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. После погружения в ячейку образец катодно поляризовали током 10 мА в течении 1 мин . Затем потенциостат отключали и вращением образца удаляли с поверхности пузырьки водорода. После установления стационарного потенциала снимали катодную кривую, а затем, аналогичным образом, анодную. Скорость развертки потенциала в растворах $5\% \text{ NaOH}$ и $3\% \text{ NaCl}$ – $0,5 \text{ мВ/с}$.

При определении зависимости «потенциал коррозии – время» исследования проводились по схеме, представленной на рис. 2.7.

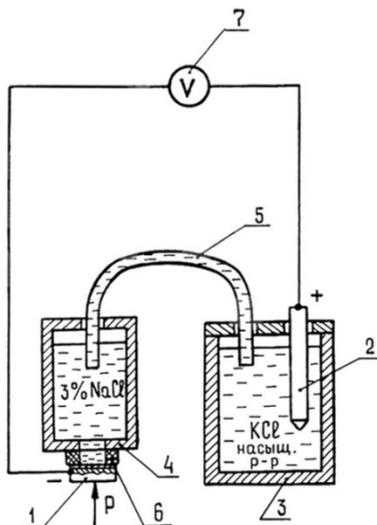


Рис. 2.7. Схема определения потенциала коррозии при длительных испытаниях: 1 – образец; 2 – насыщенный хлорсеребряный электрод; 3 – стакан с насыщенным раствором KCl; 4 – стакан с исследуемым раствором; 5 – электролитический ключ; 6 – уплотнительное кольцо; 7 – вольтметр

Образец 1 со стороны покрытия через уплотнительное кольцо 6 специальным зажимом прижимался к стакану 4 с раствором 3 % NaCl, который через электролитический ключ 5 замыкался с насыщенным раствором KCl в стакане 3. Потенциал коррозии измеряли относительно хлорсеребряного электрода 2 с помощью микровольтметра 7 через заданные промежутки времени до установившегося значения.

2.6. Рентгеноструктурный анализ оплавленных поверхностей

В связи с трудностью выявления структуры, сложностью фазового состава и малым размером некоторых структурных составляющих иногда металлографический анализ не позволяет ответить на многие вопросы, связанные со структурным состоянием материала покрытия. В этих случаях необходимо параллельное проведение электронно-микроскопических и рентгеноструктурных исследований.

Как уже отмечалось, самофлюсующийся сплав представляет собой многокомпонентную систему со сложной структурой, чувствительной к условиям нагрева. Введение легирующих добавок еще более затруднило проведение структурных исследований. Анализ микроструктуры позволил провести лишь качественную оценку состояния покрытия в зависимости от режимов лазерной обработки и вида модифицирующих добавок. Так как наибольший интерес представляют процессы изнашивания, то в данном случае важно знать структурное состояние образца (качественный и количественный анализ, легированность фаз) [219]. Для этого проведены исследования фазового и химического состава приповерхностных зон полученных покрытий, в ходе которых выяснялись следующие вопросы:

1. фазовый состав исходного и обработанного лазером материала покрытия;
2. приблизительное соотношение количеств фаз;
3. качественный характер напряженного состояния поверхности;
4. особенности химического состава фаз, образующих покрытие (наличие, природу и приблизительную степень взаимного растворения компонентов).

В качестве источника информации использован рентгеноструктурный анализ, который при помощи разработанных методик и программного обеспечения позволил ответить на перечисленные

вопросы на основании данных непрерывных рентгеновских съемок с поверхности покрытия. Рентгеновские съемки произведены на дифрактометре ДРОН 3.0 при скорости поворота образца 1 град/мин в медном монохроматизированном излучении в максимально возможном интервале углов от 10° до 78°. Результаты анализа обработаны с использованием пакета программ автоматизации рентгеноструктурного анализа «ARSANAL».

Использованная методика создания полностью обоснованного сценария расшифровки описана ниже. Данные о наличии, стехиометрии и кристаллохимии фаз, которые могут образоваться в покрытиях, получены с помощью программы управления базой данных PHASDAT из файлов базы данных «ELEMENT.FAZ», «BORID.FAZ», «OXID.FAZ», «CARBID.FAZ» «SILICID.FAZ».

При оценке результатов учтено, что съемки образцов произведены с поверхности, а глубина проникновения анализирующего излучения не превысила десятков мкм. По программе «ENTRYTAB» результаты расшифровок на металлические твердые растворы были записаны на диск; для них по программе «PARAMETR» рассчитывали периоды решеток (также записанные на диск), по данным которых по программе «VEGARD» были определены природа образовавшихся твердых растворов, природа наиболее вероятных примесей и их приблизительные концентрации.

При выполнении данного исследования учтены два соображения:

1. При взаимодействии любых двух компонентов системы должны в первую очередь образоваться не все соединения, существующие в данной системе, а, вероятнее всего, одно, и то для которого его стехиометрия больше всего удовлетворяет фактическому соотношению концентрации компонентов в сплаве.

2. Порядок расположения искомых фаз в сценарии расшифровки каждой рентгенограммы должен быть не произвольным, а соответствовать тепловым эффектам (вероятности) образования фаз.

Методика создания сценария расшифровки была реализована в такой последовательности:

1. Исходный исследуемый сплав имел состав (в % по массе):

PP-Х4Г2Р4С2Ф следующего химического состава (в %): Fe (83,1–87,6), В (3,3–4,3), Cr (3,5–4,5), Si (2,0–2,5), Mn (2,0–2,5), С (1,0–1,2), V (0,5–0,9), Al (0,05–0,5), Cu (0,05–0,5).

Было произведено также легирование покрытий обмазками, содержащими MoB, TaB и V₄C. Вследствие этого, производили поиск соединений этих элементов ПР–Х4Г2Р4С2Ф: ванадий – 1,34, хром – 1,36; кремний – 0,77; бор – 0,8; углерод – 0,77; алюминий – 1,43; железо – остальное (около 92,36).

2. Поиск соединений алюминия и меди не произведен ввиду их малой концентрации.

3. Поиск окислов бора и кремния не производили ввиду их, вероятнее всего, как малых концентраций, так и потому, что они обычно имеют некристаллическую (стеклообразную) структуру.

4. Поиск силицидов бора не производили ввиду малой термодинамической вероятности их образования.

5. Таким образом, рассмотрению подвергался сплав «Fe–Cr–B–Si». По программе «VOLMATOM» произведен перерасчет массовых концентраций компонентов триад «Fe–Cr–Si» и «Fe–Cr–B» в атомные концентрации. Результаты расчета показали, что в сплаве ПР–Х4Г2Р4С2Ф вероятнее всего образование фаз: α -Fe, γ -Fe, Fe₂Z, FeB, Fe₃C, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Cr₃C₂, VC, CB₄, CrB, CrB₂, Mo₂B, α -Mo, β -Mo, Mo, Ta₂B, TaB₂, γ -Ta, Ta₃B₄. Принималось, что образуется не моноклинная, а более плотноупакованная и, следовательно, более стабильная ромбическая модификация. А в случае карбида Cr₂₃C₆ структура представляет собой гранцентрированный куб.

6. По литературным данным о тепловых эффектах образования соединений, вероятные искомые вещества расположили в сценарии в последовательности: α -Fe, γ -Fe, Fe₂B, FeB, Fe₃C, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Cr₃C₂, CB₄, CrB, CrB₂.

Поисковый файл был сформирован из эталонных снимков перечисленных веществ с помощью программы «ETALON». Дополнительно в поисковый файл были введены эталонные снимки веществ, использованных для создания упрочняющих покрытий с помощью излучения лазера, а также кристаллических окислов, которые могли образоваться при взаимодействии этих веществ с воздухом: FeC, TaC, MoC.

Эталонные снимки добавок введены в сценарий расшифровки в соответствии с величинами энтальпий образования этих веществ. Ход расшифровки показал, что термодинамический подход к формированию сценария расшифровки весьма плодотворен. Ранее, при произвольно-интуитивном подходе, работа программы «AUTODEC» со-

проводилась многочисленными сбоями; поиск более чем четырех – пяти часто оказывался невозможным, либо требовал перехода на более трудоемкий и дающий менее достоверные результаты интерактивный режим по программе «SHORTAB». При использовании сценариев, сформированных по термодинамическим данным, поиск всех запланированных фаз удалось реализовать практически без сбоев, с затратой минимума времени в полностью автоматическом режиме. При этом число неопознанных линий снимка, как правило, оказывалось весьма малым (не более двух – трех слабых линий), а их суммарная интенсивность не превышала 2–3 % от всего снимка. Удалось также использовать программу «FULLTAB» (расшифровка снимка с получением полной таблицы, включающей всю информацию, полученную при фазовом анализе).

2.7. Исследование износостойкости покрытий после лазерного оплавления

2.7.1. Методика определения интенсивности изнашивания

Износостойкость защитных покрытий наряду с прочностью их сцепления является основным параметром оптимизации технологического процесса нанесения покрытий в силу их наибольшей значимости на эффективность эксплуатации деталей машин. Согласно [5], именно износ приводит к отказам деталей автомобилей путем потери размеров в 60–90 % случаев. Поэтому исследование триботехнических характеристик, выбор методик и схем испытаний имеет первостепенное значение.

Все виды износа можно разделить на три большие группы [201]:

- износ схватыванием;
- абразивный износ;
- окислительный износ.

Износ схватыванием характерен как в условиях сухого трения, так и при трении со смазкой и заключается в образовании естественных металлических связей между контактируемыми поверхностями и глубинным разрушением. Так как наиболее распространено трение со смазкой, то рассматривался и этот вид.

Износостойкость – характеристика фрикционных свойств поверхности. Процесс изнашивания зависит от ряда факторов – сочетания физико-механических свойств пар трения, шероховатости контактирующих поверхностей и их твердости, а также от скорости и характера трения, удельных давлений и смазки.

Исследования износостойкости проведены на машине трения МТ–1, предназначенной для ускоренных сравнительных испытаний материалов на износ (схема на рис. 2.8).

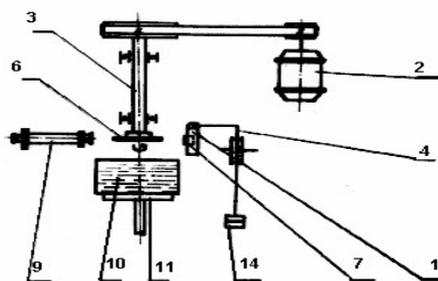


Рис. 2.8. Схема машины трения МТ–1

Данная установка позволила сократить время испытаний и обеспечить варьирование в широких пределах величины контактного давления.

Испытание на изнашивание осуществлены по схеме вытирания диском лунки на плоскости образца, т.е. при переменной поверхности трения (схема на рис. 2.9). Диаметр диска 50 мм, толщина диска изменялся от 0,5 до 3 мм (в зависимости от условий испытаний). Испытываемый образец зажали в головке рычага 1 и обратили боковой стороной к диску 6; при установке соблюдены параллельность осей образца и диска. Рычаг посажен на валик, на нижнем конце которого закреплена рукоятка, служащая для перемещения диска изменялся от 0,5 до 3 мм (в зависимости от условий испытаний).

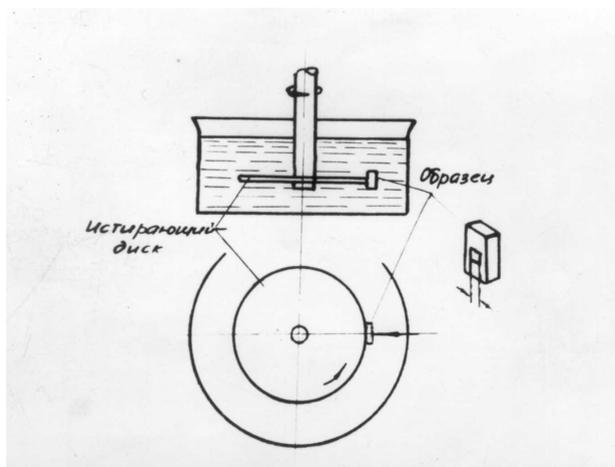


Рис. 2.9. Схема вытирания диском лунки на плоскости образца

Испытываемый образец зажали в головке рычага 1 и обратили боковой стороной к диску 6; при установке соблюдены параллельность осей образца и диска. Рычаг посажен на валик, на нижнем конце которого закреплена рукоятка, служащая для перемещения образца относительно диска. С помощью груза 14, натянут трос 13, перекинутый через ролик и закрепленный верхним концом на рычаге, в головке которого зажат образец, создав нагрузку на образец. Машину смонтировали на вертикальной станине. Шпиндель приведен во вращение от электродвигателя 2 посредством клиноременной передачи через двухступенчатый шкив, который имеет две скорости вращения: 460 об/мин и 840 об/мин.

К станине машины трения на поворотном рычаге прикреплена лупа Бринелля, позволившая определить длину вырабатываемой лунки, не снимая образца. Образец в головке можно перемещать в вертикальном и горизонтальном направлении, что позволило делать до 15 лунок на каждой стороне образца.

Исследованы плазменные покрытия, легированные MoB, TaB и W_4C при нагрузках 30 Н, 50 Н и 70 Н. Скорость вращения шкива составила 880 об/мин.

Достоинством рассматриваемой схемы является возможность очень точного определения величины линейного или объемного износа на основе измерения длины вытертой лунки.

Параметры испытаний:

Радиус диска: $r = 0,02525$ м.

Скорость вращения: линейная – 2,3 м/с.

Угловая – 880 об/мин.

Твердость диска: 40–45 HRC.

Интенсивность изнашивания величина безразмерная и вычислена по формуле:

$$I_h = \frac{\Delta V}{A_T \cdot L_T} = \frac{A_T \cdot h}{A_T \cdot L_T} = \frac{H}{L_T} = \frac{b^2}{8 \cdot r \cdot L_T}, \quad (2.24)$$

где I_h – интенсивность изнашивания пары трения; A_T – площадь поверхности трения; L_T – путь трения; b – длина лунки; r – радиус

Для исследования износостойкости покрытий в режиме смазки использовалась установка, узел трения которой показан на рис. 2.10. Данная схема позволяет создать высокое давление в зоне трения и тем самым значительно сократить время испытаний.

Контртело 1, выполненное в виде трубки из твердого сплава ВК–6, вращается с заданной скоростью ω соответствующей числу оборотов n шпинделя сверлильного станка и прижимается к истираемой поверхности нагрузкой P . Образец 2 представляет собой плоский диск диаметром 25 мм и толщиной 5 мм с двумя отверстиями для крепления с помощью штифтов 6 на матрице 7. Отверстия служат также для захвата контртелом смазки, т.к. в противном случае происходит ее выдавливание и значительное повышение температуры, что ведет к качественным и количественным изменениям результатов исследования [220].

Основа образца выполнялась из стали 45, на которую наносили железное покрытие газотермическим напылением и последующим оплавлением лазерным излучением с варьированием режимов обработки и составом наносимого материала. Затем покрытие шлифовалось для устранения влияния погрешностей формы образца на результаты исследований. Шарик 8 позволяет самоустановлению матрицы с образцом относительно контртела и стакана – держателя 9.

Испытания проводились в емкости 4 заполненной маслом Индустриальным 20, которое охлаждалась водой через медную трубку 3. Износостойкость определяли путем измерения линейного износа протертой канавки на профилографе – профилометре модели 252А, в пяти сечениях, а относительная износостойкость соответствует выражению:

$$\varepsilon = \frac{U_3}{U_0},$$

где U_3 – глубина протертой канавки эталонного образца;

U_0 – глубина протертой канавки исследуемого покрытия.

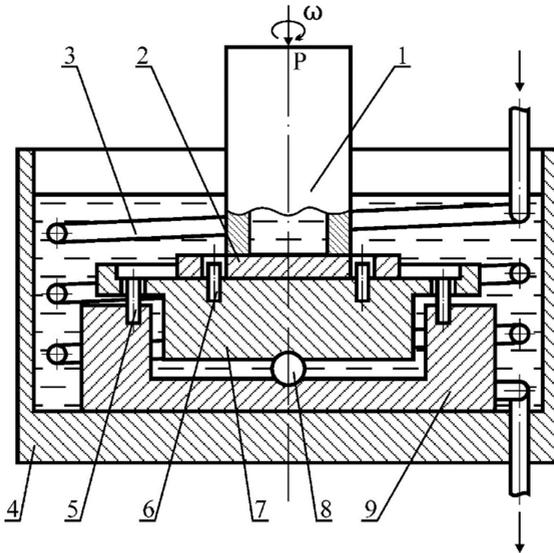


Рис. 2.10. Рабочий узел для исследования износостойкости при трении со смазкой

За эталон принималась сталь 45 закаленная до значений твердости HRC 45–47.

Наиболее распространенным видом износа деталей является абразивный износ, который является главным фактором, значительно снижающим сроки службы механизмов и машин [201]. Причем, он может возникнуть не только при контакте деталей с абразивом

непосредственно, но и при трении со смазкой, в которой могут находиться абразивные частицы. Такой вид износа может происходить как фиксированными частицами, так и свободными.

Исследования абразивной стойкости проводились при трении о закрепленные абразивные частицы по схеме, показанной на рис. 2.11, т.к. закономерности, полученные в этом случае, являются общими для абразивного изнашивания.

Образец 1 прижимался нагрузкой P , соответствующей удельному давлению 0,95 МПа, к абразивной истирающей поверхности 2, в качестве которой использовалась шлифовальная электрокорундовая шкурка 14А зернистостью 250 мкм. Абразивная лента перемещалась посредством привода барабана 3 со скоростью 0,5 м/с. Износ определялся по потере веса, измеренного на аналитических весах АДВ–200–2М, а относительная износостойкость находилась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta G_{\text{Э}}}{\Delta G_0},$$

где $\Delta G_{\text{Э}}$, ΔG_0 – весовые износы эталона и испытуемого образца.

В качестве эталона применялись образцы из стали 45 (HRC 45–47), а за значение износостойкости принималось среднееарифметическое 5 параллельных опытов.

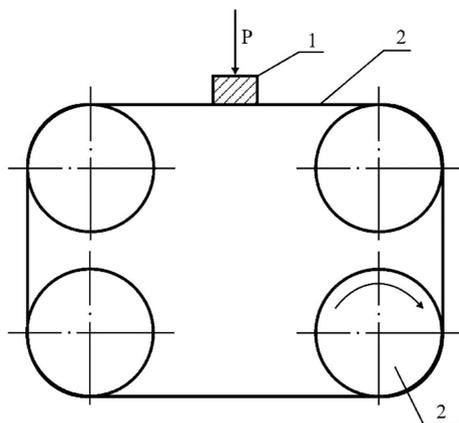


Рис. 2.11. Схема испытания образцов при трении о закрепленные абразивные частицы

2.7.2. Методика определения коэффициента трения покрытия в условиях трения без и со смазочным материалом

В экспериментальных условиях одним из важных условий антифрикционности является специфический рельеф на поверхности трения, обеспечивающий существование стабильного масляного слоя между трущимися поверхностями. Этот рельеф в некоторых случаях образуется в результате приработки, в других – в результате механической обработки или вследствие пористости трущихся поверхностей.

Целью исследований являлись исследования влияния технологии нанесения покрытий на трибологические характеристики элементов машин. Исследования в рамках данной работы проведены на машине по исследованию истирания металлов и искусственных материалов типа Amsler A–135. Данная машина предоставила возможность измерения работы трения, момента трения и области трения контртела до момента износа.

В исследованиях использованы образцы следующих размеров (рис. 2.12):

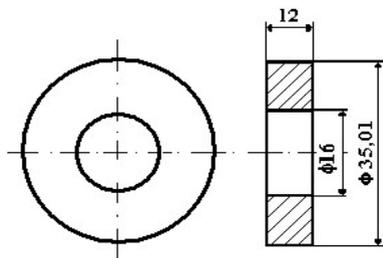


Рис. 2.12. Образцы, используемые в исследованиях

На образцы методом плазменного напыления нанесены покрытия из самофлюсующегося порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф, которые затем оплавливали газовой ацетиленовой горелкой. Покрытия после плазменного напыления порошком ПР–Х4Г2Р4С2Ф (температура плавления 1200 °С) с последующим оплавлением горелкой обладают повышенной пористостью, оказывающей отрицательное воздействие при трении без смазочного материала. Для устранения указанного недостат-

ка в одном из случаев нанесен дополнительный слой порошка ПГ–СР4 (верхний слой), обладающего меньшей температурой плавления 990 °С и поэтому препятствующей образованию пор в покрытии. Также слой покрытия после плазменного напыления порошком ПР–Х4Г2Р4С2Ф оплавлен лучом лазера без легирования и с предварительным нанесением порошковых обмазок В₄С, ТаВ, МоВ на клеевой связке (3 %-го клея «АГО» в ацетоне) на режиме $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м $k_1 = 0,8$ с целью получения единого фазового состава и заданных свойств по всей толщине покрытия. Контртелы изготовлены из закаленной стали 45. Средняя твердость контртел по результатам трех измерений составила 43–47 HRC.

Исследования сравнительной износостойкости проведены на машине трения Amsler А–135 (рис. 2.13).

Очищенные от механических загрязнений образец и контртело обезжирены до и после каждого проведения измерений износа в экстракционном бензине. Допускается нанесение смазки окунанием. Тип смазочного материала выбран индивидуально в зависимости от условий смазки, в которых исследуемые материалы работают на практике. В данном случае использовано базовое масло SM150 (соответствует Индустриальному 30).

Исследования проведены на неподвижном контртеле (колодка) и вращающемся образце (диск). Номинальная поверхность соприкосновения колодки и вращающегося диска в результате износа не изменялась. Метод А применялся для материалов, предназначенных для деталей, работающих со значительными поверхностями трения при небольших разовых нагрузках: подшипники и т.п. с моделированием механизма трения и износа, имеющего место в реальных элементах машин.

Достижение данной цели произведено посредством измерения приложенной нагрузки в границах 200 Н, при постоянной $\div 2$ кН либо от 5 Н $\div 2$ кН, скорости вращения 200 и 400 об/мин.

Во время исследований скорость вращения достигла 200 об/мин, а приложенная сила – 500 Н и 1000 Н.



Рис. 2.13. Машина трения Amsler A–135, позволяющая производить эксперименты при постоянных скоростях вращения оси 3,5 с – 1 и 6,6 с – 1 постоянной нагрузке от 4,90 до 1962 Н, а также определять момент трения и работу трения

Используя результаты исследований, рассчитаны по μ_{ch} – коэффициенту трения скольжения в момент времени.

Зависимости:

$$\mu_{ch} = \frac{2M_t}{PD}, \quad (2.25)$$

где M_t – момент трения [Нм], P – давление на образец [Н],
 D – диаметр контртела [м].

Образцы и контртела до и после износа взвешены при помощи аналитических весов с точностью измерения 0,1 мг (рис. 2.14).



Рис. 2.14. Аналитические весы с точностью измерения 0,1 мг

2.8. Исследование окисляемости порошковых материалов в процессе напыления

Определение кислорода в покрытии проводили методом вакуум-плавления на газоанализаторе «Экскалограф ЕА-101».

В качестве образцов исследовалось покрытие из сплава ПР-53, которое напылялось на подложку из стали 45, и затем отделялось. Анализ проводился при следующих условиях:

- температура экстракции газа 1750 °С;
- время экстракции газа 3 мин;
- навеска покрытия 0,1; 0,01 г, в зависимости от содержания кислорода;
- анализ проводился в никелевой ампуле.

Никелевая ампула с покрытием подавалась в печь с высоким вакуумом (10^{-3} – 10^{-4} мм рт. ст.) и покрытие плавилось в графитовом тигле при $t = 1700$ – 1800 °С. Выделяющийся газ СО отсасывался диффузионным насосом и подавался в измерительную систему, где фиксировался компенсационным линейным регистрирующим прибором в виде пропорциональной величины «R». По измеренной величине «R» с помощью калибровочной кривой определяли количество СО. Содержание кислорода в покрытии в частях на миллион определили по формуле:

$$[O_2] = 0,714 ([CO] - [CO]_{х.х} \tau) / P,$$

где $[CO]$ – измеренное количество выделившегося во время плавления газа;

$[CO]_{х.х.}$ – количество газа, определенное при холостом измерении;

τ – время дегазации образца;

P – вес образца.

Степень окисляемости железных порошковых материалов в процессе газотермического напыления ε_0 определялась как отношение содержания кислорода в материале до напыления $[O_2]_M$ к содержанию кислорода в напыленном покрытии $[O_2]_n$ по следующей формуле:

$$\varepsilon_0 = \frac{[O_2]_M}{[O_2]_n}.$$

ГЛАВА 3. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА АДГЕЗИИ ПОКРЫТИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬ УПРАВЛЕНИЯ ЕЮ ПРИ ОПЛАВЛЕНИИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО СЛОЯ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

3.1. Физические основы и методика расчета энергии адгезии покрытия

Современные требования к поверхностям деталей машин ставят задачу прогнозирования качества покрытий, в частности, газотермических, включая прочность их сцепления с основой. Однако в силу сложности физико-химических процессов происходящих в зоне контакта и недостаточности теоретических разработок в этой области об энергии взаимодействия покрытия и подложки судят в основном либо по экспериментальным данным энергии активации или сублимации, либо по силе их механического отрыва друг от друга [22, 145], что в силу особенностей напыленного слоя (пористость, неоднородность) искажает количественное значение энергии. Кроме того, несовершенство методики исследования прочности сцепления на отрыв (разрыв часто происходит не по зоне контакта, не во всех точках одновременно и не в одной плоскости) не позволяет получить достоверное качественное значение [19, 117].

В связи с этим нами была поставлена задача разработать теоретическую модель взаимодействия соединения покрытие – подложка, которая дала бы возможность прогнозирования прочности сцепления различных материалов, на основе расчета энергии адгезии. Мерой сил межатомного сцепления твердого тела может служить энергия связи, которая хорошо объясняет адгезионную прочность материалов [146]. Однако ее расчет относится к числу труднейших в теории металлов [221] и какой-либо всеобъемлемой модели пока нет. Существует два подхода к определению энергии связи [222]:

- на основе эмпирических потенциальных кривых вандерваальсового взаимодействия;
- квантово-механический метод, который позволяет рассматривать адгезию на самом «низком» уровне – электронном строении атома.

Нами был выбран квантово-механический метод расчета, т.к. квантовая механика позволяет объяснить, практически, любую известную особенность электронной структуры атомов. Во-вторых,

достаточно хорошее согласие теории с опытом в необычайно широком диапазоне атомных явлений является основой подтверждения справедливости квантовой механики [152].

В работе [147] установлено пять теоретических критериев адгезии:

1. Термодинамический. Работа адгезии связана со свободными энергиями образования соединений.

2. Энергетический. Средние энергии атомизации соединений.

3. Электрохимический. На границах раздела двух фаз образуется двойной электрический слой.

4. Электронно-структурный. Образование ковалентной и металлической связи.

5. Электростатический. Электрическое взаимодействие зарядов двойного электрического слоя.

Для расчета ковалентной, металлической и ионной связей, возникающих между атомами покрытия и основы, в основном определяющими адгезию, были приняты последние три критерия, которые и составляют энергетический подход, положенный в основу квантово-механического метода расчета энергии связи, ранее рассматриваемый применительно к физической адсорбции лишь в предположении малости обменных взаимодействий. Волновые функции молекулярной системы строились при этом в виде линейной комбинации атомных орбит, аппроксимированных по Слеттеру [111]. Это предположение оправдано в случае сложных молекул, когда расстояние между взаимодействующими центрами достаточно велико. В случае отдельных атомов и простых молекул обменное взаимодействие, как показали расчеты, играют доминирующую роль. Частица покрытия M' при газотермическом напылении попадает на поверхность основы M'' в расплавленном состоянии, при этом происходит адгезия между покрытием M' и подложкой M'' . В результате обменного взаимодействия обоих материалов возникает энергия, которая в основном и служит причиной возникновения сил притяжения покрытия и основы. Эта обменная энергия является доминирующей величиной в общей энергии связи ($E_{св}$) двух силовых центров (рис. 3.1), характер взаимодействия которых описывается уравнением Шредингера:

$$\hat{H} \cdot \psi = E_{св} \cdot \psi , \quad (3.1)$$

где $E_{св}$ – общая энергия связи; \hat{H} – оператор Гамильтона системы; ψ – волновая функция.

Обменное взаимодействие носит чисто квантово-механический эффект и представляет собой специфическое взаимодействие тождественных частиц, связанное с определенными свойствами симметрии волновой функции системы частиц относительно перестановки их координат [223].

При расчете $E_{св}$ будем придерживаться положения, что общая энергия связи покрытия и основы складывается из энергий бинарных взаимодействий отдельных пар атомов M' и M'' , тогда взаимодействие адгезива и подложки можно рассматривать как систему, состоящую из двух силовых центров (см. рис. 3.1) [222]. Такое положение соответствует квазихимической трактовке энергии кристаллов [224, 225], согласно которой энергия связи кристалла равна сумме энергий разрыва всех парных связей.

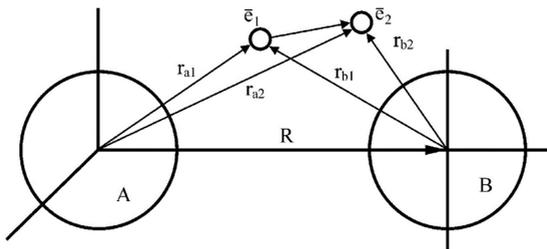


Рис. 3.1. Схема взаимодействия двух силовых центров

Обозначим через $\Psi_{a,1}$ волновую функцию электрона 1 в поле ядра A , а через $\Psi_{b,2}$ волновую функцию электрона 2 в поле ядра B . Каждый электрон взаимодействует с двумя протонами, поэтому результирующая симметричная волновая функция системы имеет вид:

$$\Psi = \Psi_{a,1}\Psi_{b,2} + \Psi_{a,2}\Psi_{b,1} , \quad (3.2)$$

Поскольку точный вид волновой функции не может быть найден прямым решением уравнения Шредингера, подбираем приближенное значение. Так как волновая функция каждого электрона может быть с достаточной точностью аппроксимирована водородоподоб-

ной орбиталью [226], и, согласно [227], при взаимодействии элементов (металлов) обобщаются в основном S – электроны, то в первом приближении функцию ψ можно представить S – состоянием:

$$\psi_a = \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\alpha r_a), \quad (3.3)$$

$$\psi_b = \left(\frac{\beta^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\beta r_b), \quad (3.4)$$

где r_a и r_b – радиусы атомов,

$$\alpha = \sqrt{\frac{\theta_a}{\theta_n}}; \beta = \sqrt{\frac{\theta_b}{\theta_n}}, \quad (3.5)$$

где θ_a и θ_b – потенциалы ионизации взаимодействующих атомов;

θ_n – потенциал ионизации водорода.

Энергия взаимодействия системы (см. рис. 3.1) из (3.1) имеет вид:

$$E_{\text{св}} = \frac{\int \psi \cdot H' \psi d\tau}{\int \psi \cdot \psi d\tau}, \quad (3.6)$$

где H' – возмущающая часть общего гамильтониана ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$):

$$H' = -\frac{1}{r_{a,2}} - \frac{1}{r_{b,1}} + \frac{1}{r_{1,2}} + -\frac{1}{R}, \quad (3.7)$$

Хотя величина H' мала по сравнению с H_0 [227], но H_0 определяет энергию исходных взаимодействующих систем и поэтому не учитывается.

Решая уравнение (3.6) вариационным методом примененным Гомбашем для квантово-механических расчетов [225], окончательно имеем для симметричной волновой функции:

$$E_{\text{св}} = \frac{H_1 + H_2}{1 + S}, \quad (3.8)$$

где

$$\begin{aligned} S &= \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \int \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} d\tau_1 \int \Psi_{a,2} \Psi_{b,2} d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

– интеграл перекрытия, характеризующий степень перекрытия атомных орбиталей взаимодействующих атомов;
 $d\tau$ – элемент конфигурационного пространства;

$$\begin{aligned} H_1 &= \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \left(-\frac{1}{r_{a,2}} - \frac{1}{r_{b,1}} + \frac{1}{r_{1,2}} + -\frac{1}{R} \right) \cdot \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= 1 - R \int \frac{1}{r_{b,1}} \Psi_{a,1}^2 d\tau_1 - R \int \frac{1}{r_{a,2}} \Psi_{b,2}^2 d\tau_2 + R \iint \frac{1}{r_{1,2}} \Psi_{a,1}^2 \Psi_{b,2}^2 d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (3.10)$$

– кулоновский интеграл, характеризующий электростатическое взаимодействие;

$$H_2 = \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \left(-\frac{1}{r_{a,2}} - \frac{1}{r_{b,1}} + \frac{1}{r_{1,2}} + -\frac{1}{R} \right) \cdot \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2 \quad (3.11)$$

– обменный интеграл, характеризующий обобщение электронов в процессе взаимодействия атомов.

Воспользуясь решением биполярных интегралов, приведенных в [222], для случая $\alpha = \beta$, т.е. когда взаимодействуют атомы с одинаковыми волновыми функциями окончательно имеем:

$$S^{1/2} = \int \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} l^{-\alpha r_a} \left(\frac{\alpha^3}{\pi} \right)^{1/2} l^{-\alpha r_b} d\tau_1 = \left(1 + \alpha R + \frac{1}{3} \alpha^2 R^2 \right) l^{-\alpha R}, \quad (3.12)$$

$$H_1 = \left(1 + \frac{5}{8}\alpha R - \frac{3}{4}\alpha^2 R^2 - \frac{1}{6}\alpha^3 R^3\right) l^{-2\alpha R}, \quad (3.13)$$

Интеграл H_2 распишем почленно:

$$H_{21} = \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \frac{1}{R} \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2 = \frac{S}{R}, \quad (3.14)$$

$$\begin{aligned} H_{22} &= \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \left(\frac{1}{r_{a,2}}\right) \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= -\int \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} d\tau_1 \int \frac{\Psi_{b,2} \Psi_{a,2}}{r_{a,2}} d\tau_2 = \\ &= -S^{1/2} (\alpha \cdot R + \alpha^2 R^2) \cdot l^{-\alpha R} / R, \end{aligned} \quad (3.15)$$

$$H_{23} = \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \left(-\frac{1}{r_{b,1}}\right) \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2, \quad (3.16)$$

В силу симметричности интегралов $H_{23} = H_{22}$

$$\begin{aligned} H_{24} &= \iint \Psi_{a,1} \Psi_{b,2} \frac{1}{r_{12}} \Psi_{a,2} \Psi_{b,1} d\tau_1 d\tau_2 = \\ &= \frac{1}{R} \left(\frac{5}{8}\alpha R - \frac{23}{20}\alpha^2 R^2 - \frac{3}{5}\alpha^3 R^3 - \frac{1}{15}\alpha^4 R^4\right) l^{-2\alpha R} + \\ &+ \left(\frac{6}{5} - \frac{12}{5}\alpha R + 2\alpha^2 R^2 - \frac{4}{5}\alpha^3 R^3 + \frac{2}{15}\alpha^4 R^4\right) E_i \times \quad , (3.17) \\ &\times (-4\alpha R) l^{2\alpha R} - \left(\frac{12}{5} - \frac{4}{5}\alpha^2 R^2 + \frac{4}{15}\alpha^4 R^4\right) E_i (-2\alpha R) + \\ &(C + \ln|\alpha R|) \cdot \left(\frac{6}{5} + \frac{12}{5}\alpha R + 2\alpha^3 R^3 - \frac{4}{5}\alpha^3 R^3 + \frac{2}{15}\alpha^4 R^4\right) l^{-2\alpha R}, \end{aligned}$$

где $C = 0,577216$ – постоянная Эйлера.

$$E(-x) = -\Gamma^{-x} \int_0^1 \frac{dt}{x - \ln t} - \text{функция Эйлера.} \quad (3.18)$$

С учетом (3.14–3.17) имеем:

$$H_2 = \sum_{i=1}^4 H_{2i} \quad (3.19)$$

Для случая $\alpha \neq \beta$ выражения входящие в форму (3.8) достаточно хорошо описаны в работе [228], однако при незначительно отличающихся от β их применять нельзя. На рис. 3.2 приведены конкретные расчеты энергии связи (3.8) по методике [228] в зависимости от соотношения энергий электронов взаимодействующих силовых центров при различных расстояниях между этими центрами. Из графиков видно, что область перехода одинаковых уровней энергии к разным уровням соответствует в зависимости от межъядерного расстояния R единице [110].

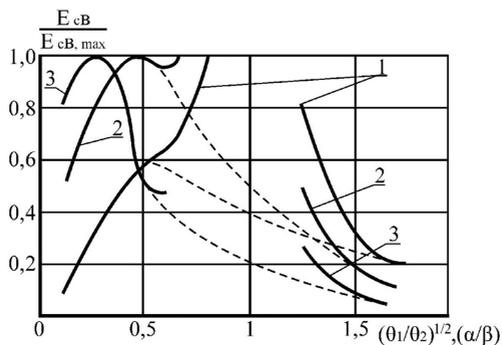


Рис. 3.2. Зависимость энергии связи двух силовых центров от соотношения взаимодействующих уровней энергии:

- 1 – $R = 3$ атомные единицы; 2 – $R = 4$ атомные единицы;
- 3 – $R = 5$ атомные единицы;

Т.е. $\alpha \approx \beta \left(0,8 < \frac{\alpha}{\beta} < 1,2 \right)$ функция $E_{\text{св}}$, вычисленная по [117], не является непрерывной. Расчеты показали, что для этого случая с достаточной точностью можно пользоваться уравнениями (3.14–3.19), принимая большее из значений α или β (пунктирные линии на рис. 3.2).

Однако энергия связи (3.8) не учитывает состояние электронов, участвующих в обмене при взаимодействии двух силовых центров. Здесь следует выделить следующие варианты:

Взаимодействие металл – металл. Распределение электронов по уровням энергии в металлах подчиняется статистике Ферми – Дирака и Максвела – Больцмана и вероятность заполнения уровня с энергией E определяется формулой:

$$f_1(E) = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{4\pi(2m_e)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \left(\exp\left(\frac{E - \mu_F}{KT} + 1\right) \right)^{-1} \quad (3.20)$$

где M – атомная масса элемента;

ρ – плотность металла;

m_e – масса электрона;

h – постоянная Планка;

μ_F – уровень Ферми (химический потенциал);

K – постоянная Больцмана.

Энергию связи при этом (металлическая связь) нами было предложено вычислять по (3.21):

$$E_{\text{св}}^{\text{мет}} = \int_0^{\mu_{\text{вых}}^{M'} + A_{\text{вых}}^{M'}} \int_0^{\mu_{\text{вых}}^{M''} + A_{\text{вых}}^{M''}} \cdot \frac{M_{M'} \cdot 4\pi(2m_e)^{3/2}}{\rho_{M'} \cdot h^3} E_1^{1/2} \cdot \left(\exp \cdot \left(\frac{E_1 - \mu_F^{M'}}{KT} \right) + 1 \right)^{-1} \cdot \frac{M_{M''} \cdot 4\pi(2m_e)^{3/2}}{\rho_{M''} \cdot h^3} \cdot E_2^{1/2} \cdot \left(\exp \cdot \left(\frac{E_2 - \mu_F^{M''}}{KT} \right) + 1 \right)^{-1} \cdot \frac{H_1 + H_2}{1 + S} \cdot dE_1 dE_2 \quad (3.21)$$

где $A_{\text{ВЫХ}}^{M'}$, $A_{\text{ВЫХ}}^{M''}$ – работа выхода электрона из атомов покрытия и основы соответственно.

При взаимодействии различных металлов, если их химические потенциалы $\mu_F^{i'}$ и $\mu_F^{i''}$ не совпадают, на границе контакта образуется двойной электрический слой ΔE (рис. 3.3, а).

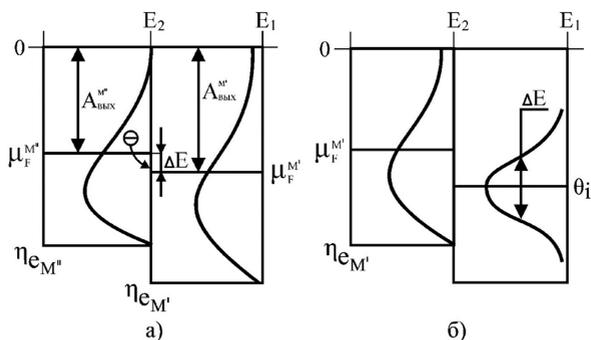


Рис. 3.3. Распределение электронов по уровням энергии при взаимодействии:
а – металл – металл; б – металл – адатом

Система будет стремиться к минимуму энергии, т.е. к выравниванию уровней. Варьируя параметрами μ_F , находим минимальное значение $E_{\text{св}}$, реализующееся в данном случае.

На рис. 3.4. показаны зависимости энергии связи бинарного взаимодействия атома железа с различными металлами, вычисленные по (3.8) и (3.21), от межъядерного расстояния взаимодействующих атомов. В первом случае (по Гомбашу) получается четкая обратно пропорциональная зависимость – $E_{\text{св}} \sim \frac{1}{R}$.

По нашему методу, учитывающему различные энергетические состояния электронов на внешних орбитах атомов, характер энергии связи резко отличается, хотя тенденция уменьшения $E_{\text{св}}$ при $R \rightarrow \infty$ сохраняется. Значения $E_{\text{св}}$, вычисленные по (3.21), значительно лучше согласуются с экспериментальными данными, приведенными в работе [226].

Взаимодействие металл – адатом. Пусть на поверхности металла адсорбируется атом с уровнем энергии Θ_i . Так как время жизни τ этой связи мало, то, исходя из неопределенностей Гейзенберга, происходит уширение Θ_i на ΔE , равное:

$$\Delta E = \frac{h\vartheta}{R} \cdot S, \quad (3.22)$$

где ϑ – скорость пролета электроном кристаллической решетки;

S – интеграл перекрытия;

R – межъядерное расстояние двух силовых центров. Скорость ϑ находится по формуле:

$$\vartheta = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_e}}. \quad (3.23)$$

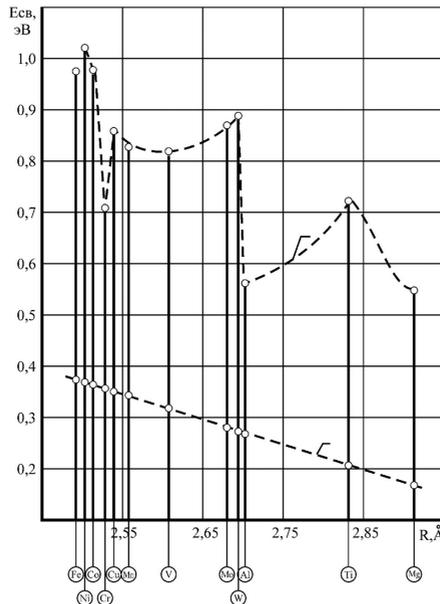


Рис. 3.4. Энергии связи бинарного взаимодействия атомов железа с другими металлами при межъядерном расстоянии R :
 1 – вычисленная по (3.8); 2 – вычисленная по (3.21)

Функция распределения электронов адатома имеет вид (рис. 3.3, б)

$$f_2(E) = \frac{\Delta E^2}{4(E - \Theta_i)^2 + \Delta E^2}. \quad (3.24)$$

Энергия связи (ковалентная связь) в этом случае определялась нами по следующему уравнению:

$$E_{\text{св}}^{\text{ков}} = \int_0^{M_F^{M^*} + A_{\text{вых}}^{M^*}} \int_{\Theta_i - 5\Delta E}^{\Theta_i + 5\Delta E} \frac{M_{M^*} 4\pi (2m_e)^{3/2}}{\rho_{M^*} h^3} \cdot E_2^{1/2} \cdot \left(\exp\left(\frac{E_2 - \mu_F^{M^*}}{KT}\right) + 1 \right)^{-1} \cdot \frac{\Delta E^2}{4(E - \Theta_i)^2 + \Delta E^2} \cdot \frac{H_1 + H_2}{1 + S} dE_1 dE_2. \quad (3.25)$$

При контакте атомов, имеющих дипольный момент, кроме ковалентной, следует учитывать и ионную связь, характеризующую электростатическое взаимодействие. Результирующая волновая функция определяется в этом случае следующей суперпозицией [221]:

$$\Psi = \Psi_{\text{ков}} + \beta \Psi_{\text{ион}}, \quad (3.26)$$

где β – постоянная, значение которой характеризует асимметрию зарядового распределения, т.е. ионный характер связи.

Доля ионной связи равна [221]:

$$\Theta_{\text{ион}} = \frac{\beta^2}{1 + \beta^2}, \quad (3.27)$$

а сама величина β с электрическим моментом связана соотношением:

$$P_{\text{Э}} = eR \left(\frac{\beta^2 + 2\beta S / (2 + 2S)^{1/2}}{1 + \beta^2 + 4\beta S / (2 + 2S)^{1/2}} \right), \quad (3.28)$$

где $P_{\text{Э}}$ – дипольный момент;

e – заряд электрона;

R – межъядерное расстояние;

S – интеграл перекрытия.

Энергия ионной связи определяется по формуле:

$$E_{\text{ион}} = \frac{\Theta \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 R}, \quad (3.29)$$

где ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость, а общая энергия связи равна:

$$E_{\text{св}} = E_{\text{ков}} + E_{\text{ион}}. \quad (3.30)$$

Электрические диполи атомов на поверхности металла наводят зеркально такие же диполи. При этом реализуется диполь – дипольное взаимодействие, величина энергии которого определяется по формуле Кeesома [230]:

$$E_{\text{дип}} = \frac{2}{3\kappa T} \frac{P_{\text{Э}}^4}{(2R)^6}. \quad (3.31)$$

Однако $E_{\text{ков}} + E_{\text{ион}} \gg E_{\text{дип}}$, поэтому в дальнейшем $E_{\text{дип}}$ не учитываем.

Энергия взаимодействия, вычисленная по (3.8–3.30), соответствует бинарной системе (см. рис. 3.1). Для определения истинной энергии это значение согласно квазихимической теории надо умножить на координационное число K , равное количеству связей, образуемых атомом с ближайшими соседними атомами.

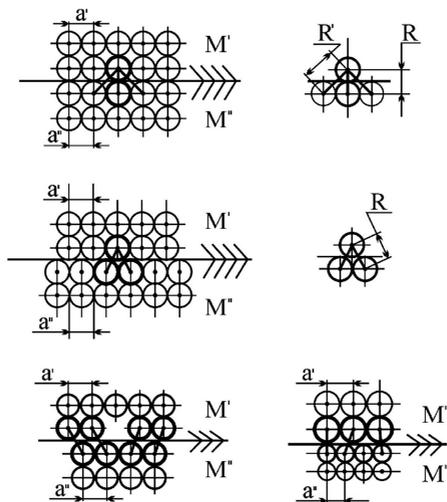


Рис. 3.5. Схема расположения атомов покрытия M и основы при:
 $a - K_1 = 1$; $b - K_1 = 4$; $c - a' < a''$; $d - a' > a''$

Несмотря на то, что учитывается первая только координационная сфера, получают правильные характеристики твердых тел [145] – например, при расчете поверхностной энергии металлов [113], адсорбционных процессов на поверхности твердых тел [231] и т.д. В случае кристаллической структуры значение K колеблется от 1 до 12, а для зоны контакта покрытия и основы $K = 1-6$. Максимальное абсолютное значение $E_{св}$ соответствует системе с предельным значением координационного числа. На рис. 3.5, a показан случай, когда кристаллические решетки покрытия и основы, имеющие кубическую структуру, имеют одинаковые параметры и симметричны относительно плоскости контакта. В этом положении атом M' взаимодействует на минимальном расстоянии R с одним атомом M'' ($K_1 = 1$) и на расстоянии R_1 с четырьмя атомами M'' (K второго порядка равно 4). Минимум энергии реализуется, когда кристаллические решетки сдвинуты по линии контакта на величину $a/2$ (рис. 3.5, b), а координационное число равно $K = 4$. При взаимодействии металлов с различными параметрами или типами кристаллической решетки (рис. 3.5, $в, г$) относительная энергия адгезии

(число бинарных взаимодействий на единицу площади) уменьшается. В этом случае образуются краевые дислокации, которые уменьшают общую энергию связи за счет уменьшения координационного числа или же образования «свободных» связей. Поэтому предпочтительнее в качестве материала покрытия и основы выбирать металлы с близкими по значению параметрами и типами решетки.

В табл. 3.1 приведены некоторые сведения о кристаллических решетках [226, 232].

Таблица 3.1. Некоторые сведения об элементарных кубических структурах

Тип решетки	Простая кубическая	О.Ц.К.	Г.Ц.К.	Решетка алмаза
Координационное число (первого порядка), K_1	6	8	12	4
Атомный радиус (a – ребро куба)	$a/2$	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{2}/4$	$a\sqrt{3}/8$
Количество атомов в элементарном кубе	1	2	4	8

Примечание: для Г.П.У. решетки $K_1 = 12$. О.Ц.К. – объемно – центрированная кубическая; Г.Ц.К. – гранецентрированная кубическая; Г.П.У. – гексагональная плотноупакованная.

Для вычисления энергии адгезии по (3.8–3.30) была составлена программа счета на ЭВМ. Результаты вычислений приведены в табл. 3.2, 3.3, 3.5.

Таблица 3.2. Расчетные значения энергии связи моноатомных кристаллов некоторых металлов

Металл	Валентность	Тип кристаллической решетки	Межъядерное расстояние A	Энергия связи расчетная, ЭВ
Si	1	Г.Ц.К.	2,556	3,076
Mg	2	Г.П.У.	3,197	1,235
Al	3	Г.Ц.К.	2,863	2,381
Ti	4	О.Ц.К. Г.П.У.	2,896	4,014
Mn	переходный металл	–	2,731	2,392
Cr	—"	О.Ц.К.	2,498	2,763
Fe	—"	О.Ц.К. Г.Ц.К.	2,482	3,924

Окончание табл. 3.2

Металл	Валентность	Тип кристаллической решетки	Межъядерное расстояние А	Энергия связи расчетная, ЭВ
Ni	—"—	Г.Ц.К.	2,492	3,859
Co	—"—	Г.Ц.К. Г.П.У.	2,506	3,858
V	—"—	О.Ц.К.	2,622	4,849
Mo	—"—	—"—	2,725	5,729
W	—"—	—"—	2,741	6,044

Таблица 3.3. Энергия адгезии различных металлов на железе

Соединение	Межъядерное расстояние А	Энергия адгезии ЭВ	Соединение	Межъядерное расстояние А	Энергия адгезии ЭВ
Fe–Mg	2,91	2,227	Fe–Ti	2,33	2,992
Fe–Al	2,70	2,300	Fe–Mo	2,68	3,563
Fe–Cr	2,53	2,857	Fe–W	2,69	3,570
Fe–Mn	2,56	3,363	Fe–Co	2,51	3,902
Fe–Cu	2,54	3,492	Fe–Fe	2,48	3,924
Fe–V	2,62	3,340	Fe–Ni	2,50	4,096

Примечание: Расчеты произведены для температуры $T = 293\text{ K}$

При расчетах энергии адгезии на железе принимали $K = 4$, что соответствует ОЦК решетке.

Результаты вычислений (табл. 3.2) вполне удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными энергии сублимации, приведенными в [226]. На основании табл. 3.3 составим ряд энергоактивности металлов при взаимодействии с железной подложкой:

$$\text{Ni, Fe, Co, W, Mo, Cu, Mn, V, Ti, Cr, Al, Mg} \quad (3.32)$$

Чем левее стоит элемент в этом ряду, тем прочнее его связь с железом, т.е., в случае нанесения покрытий на стальную подложку для обеспечения наивысшей адгезионной прочности равнозначно использовать в качестве основного материала, таких покрытий ни-

кель, железо или кобальт. Никель образует самую сильную из конструкционных металлов связь с железом (разница с Fe в 0,17 эВ).

Однако если основа имеет ОЦК – решетку, то предпочтение следует отдавать железному покрытию.

3.2. Алгоритм расчета энергии связи взаимодействующих атомов

Расчет энергии связи взаимодействующих элементов ведется по трем веткам в зависимости от характера образуемой связи (взаимодействие металл – металл, металл – адатом, неметалл – неметалл). Алгоритм расчета приведен на рис. 3.6. В табл. 3.4 сведены применяемые обозначения.

Таблица 3.4. Таблица перекодировки

Рассматриваемые параметры	Обозначение	Присвоенный символ
1	2	3
Потенциал ионизации:		
атома основы	Θ_1	Θ_1
атома покрытия	Θ_2	Θ_2
Уровень Ферми		
атома основы	μ_1	мм1
атома покрытия	μ_2	мм2
Атомная масса		
атома основы	m'	$N11$
атома покрытия	m''	$N22$
Плотность вещества:		
основы	ρ_1	O_1
покрытия	ρ_2	O_2
Работа выхода электрона из атома:		
основы	$A_{\text{вых1}}$	$AB1$
покрытия	$A_{\text{вых2}}$	$AB2$
Межъядерное расстояние в Å	R	$R1$
в ат.ед.	$R_{a.e.}$	R

Окончание табл. 3.4

1	2	3
Дипольный момент	P_{Σ}	PE
Постоянная Больцмана	k	k
Постоянная Планка	h	H
Заряд электрона	\bar{e}	EE
Потенциал ионизации водорода	Θ_{H}	Θ_{H}
Число	π	P
Постоянная Эйлера	C	C
Коэффициенты волновых функций:		
атома основы	α	A
атома покрытия	β	B
Температура	T	TT
Энергия связи по (3.8)	$E_{\text{св}}$	ES
Энергия связи металлическая	$E_{\text{св}}^{\text{мет}}$	EM
Коэффициент ионного характера связи	β	Z
Энергия ионной составляющей	$E_{\text{св}}^{\text{ион}}$	EI
Энергия ковалентной составляющей	$E_{\text{св}}^{\text{ков}}$	EK
Результирующая энергия связи	$E_{\text{св}}$	EKI
Уширение уровня энергии адатома	ΔE	DE
Скорость движения электрона в кристаллической решетке	v	V
Интеграл перекрытия	S	S
Кулоновский интеграл	H_1	$H1$
Обменный интеграл	H_2	$H2$
функция Эйлера	$E_1(-X)$	$E2, E4$

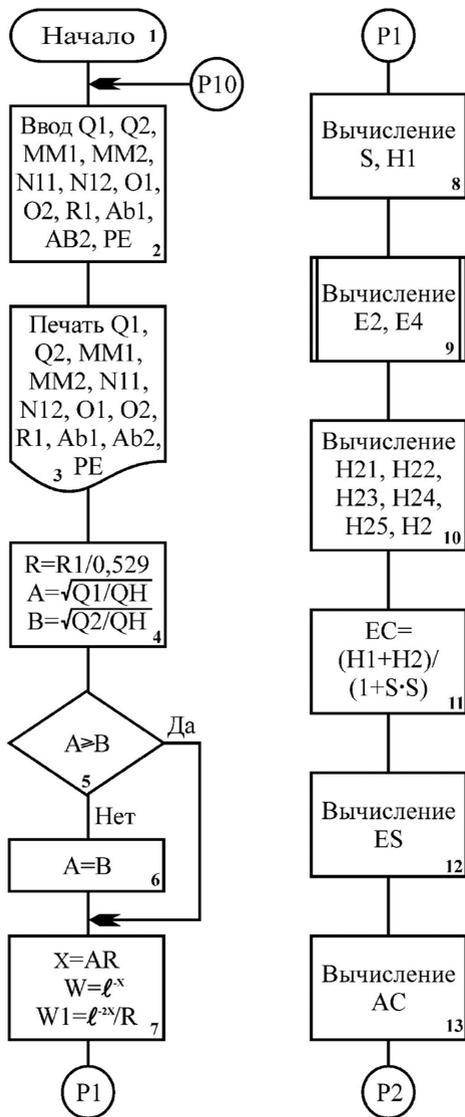


Рис. 3.6. Алгоритм расчета энергии связи взаимодействующих атомов

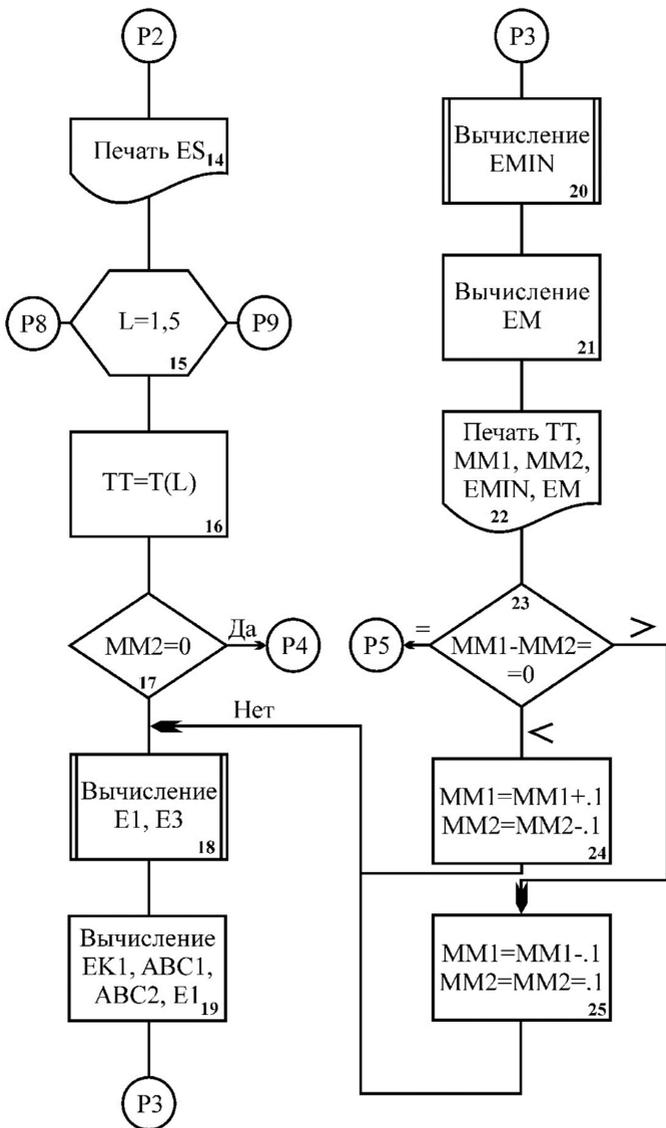


Рис. 3.6. Алгоритм расчета энергии связи взаимодействующих атомов (продолжение)

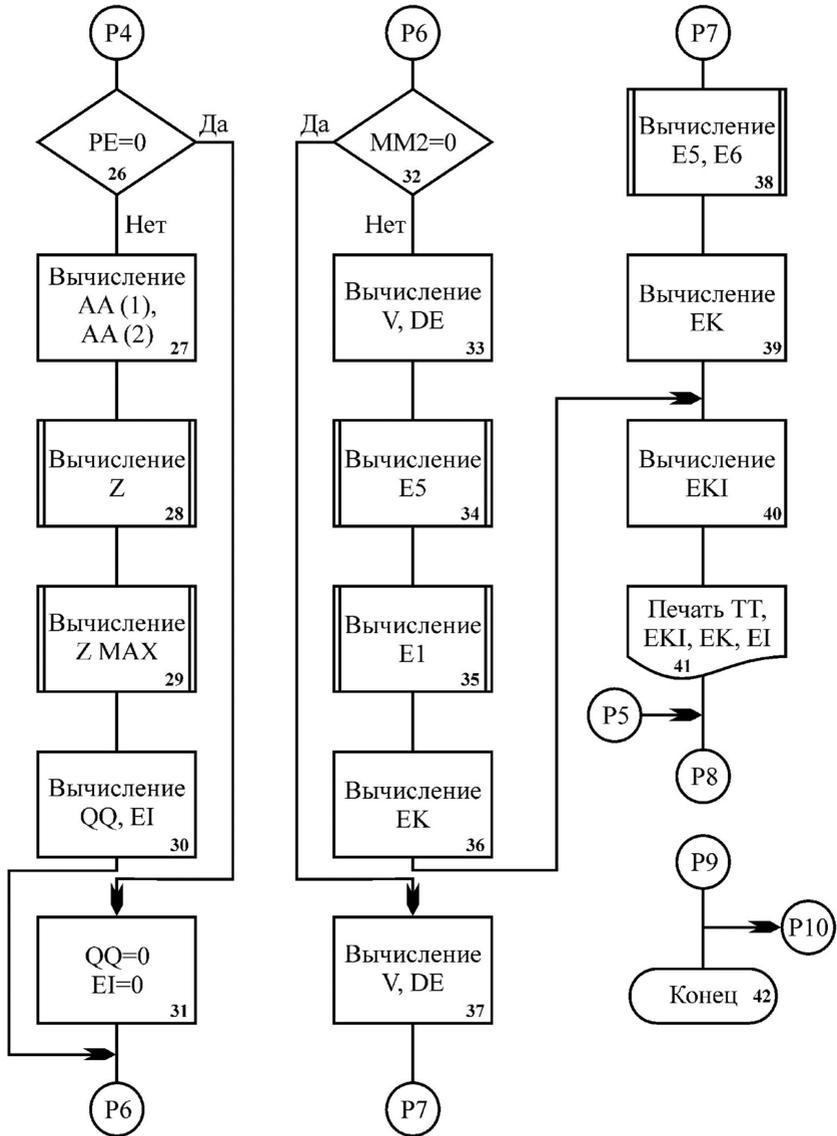


Рис. 3.6. Алгоритм расчета энергии связи взаимодействующих атомов (окончание)

Ввод исходных данных происходит с перфокарт (блок 2), а блоком 3 дается команда вывода их на печать. Блок 4 вырабатывает исходные данные R , A , B для расчета энергии связи ES , которая не учитывает массовость электронов, участвующих в обмене. Затем программа следует к блоку 5, где задается условие сравнения коэффициентов A и B . Если это условие выполняется, то далее расчет начинается с блока 7, если нет, то значению A присваивается значение B (блок 6). В блоке 8 происходит вычисление обменного интеграла S (3.12) и кулоновского интеграла $H1$ (3.13). Блоком 9 задается подпрограмма расчета функции Эйлера (3.18), для значения $X_2=2\alpha R$ и $X_4=4\alpha R$, а блоками 10, 11, 12 – вычисление по формулам (3.14–3.19 и 3.8) обменного интеграла $H2$ и энергии связи ES , значение которой выводится на печать оператором 14. Далее в алгоритме предусмотрена циклическая структура расчета с изменяемым коэффициентом, за который принята температура TT . Блоком 15 задается закон изменения параметра L , при каждом значении которого вычисляется энергия связи $E_{св}$, соответствующая определенной температуре $T(L)$. Условие 17 разделяет расчет на ветви. Если оно не выполняется, то мы вычисляем металлическую связь соединения металл – металл. Блок 18 задает подпрограммы расчета интегралов $E1$ и $E3$ от функций (3.20), с помощью которых в блоке 19 вычисляется энергия связи EK по формуле (3.21). Это значение энергии сравнивается в блоке 20 с ранее существующим (заданным или рассчитанным) значением и выбирается минимальное ($EMIN$), которое в блоке 21 умножается на координационное число. Таким образом, мы получаем результирующее значение энергии адгезии соединения металл – металл EM и выводим его наряду с температурой TT и уровнями Ферми $MM1$ и $MM2$ оператором 22 на печать.

Минимум энергии ищется в том случае, если параметры $MM1$ и $MM2$ неравны, т.е. система (рис. 3.1) стремится к минимуму энергии путем выравнивания уровней μ_1 и μ_2 (рис. 3.3, а). Это обстоятельство можно задать условием 23. Если $MM1 - MM2$ больше или меньше нуля, то параметры $MM1$ и $MM2$ изменяются соответственно в блоках 25 и 24 с определенным шагом и дается команда возврата к блоку 18. Счет идет до тех пор, пока не будет выполнено условие 23. Если оно выполнено, то программа возвращается к блоку 15 и цикл повторяется до полного выполнения этого условия.

При выполнении условия 17 вычисление идет по другой ветви, начиная с блока 26. Если $PE \neq 0$, то происходит вычисление доли ионной связи по формулам (3.27–3.29). В блоке 27 вычисляются коэффициенты AA (1) и AA (2), входящие в полином, составленный разложением по коэффициентам β^2 и β уравнения (3.28):

$$\beta^2 + \beta \frac{2S^2(1 - 2P_{\text{Э}} / eR)}{(2 + 2S^2)^{1/2}(1 - P_{\text{Э}} / eR)} - \frac{P_{\text{Э}}}{eR(1 - P_{\text{Э}} / eR)} = 0.$$

Корни полинома $Z_{(1)}$ и $Z_{(2)}$ находятся из подпрограммы в блоке 28, а максимальное из них Z_{max} – в блоке 29. Это значение используется для определения энергии ионной составляющей EI (блок 30) общей энергии связи.

При выполнении же условия 26 в блоке 31 параметру EI присваивается значение равное нулю.

Далее программа разделяется на две ветви в зависимости от условия 32. Если оно не выполняется, то вычисляется энергия связи соединения металл – адатом. Блоками 34 и 35 задаются подпрограммы расчета интегралов $E5$ и EI от функций (3.24, 3.20), а в блоке 36 происходит вычисление ковалентной связи EK данного соединения. Когда условие 32 выполняется, тогда в блоках 37, 38, 39 происходит вычисление энергии EK соединения неметалл – неметалл. В блоке 40 получается окончательное значение результирующей энергии связи EKI , которое выводится на печать оператором 41. После этого происходит повторение цикла, заданного блоком 15, до его завершения. Получив окончательные значения энергии связи $E_{\text{св}}$ для одной пары атомов, происходит ввод новых исходных данных и вычисления повторяются.

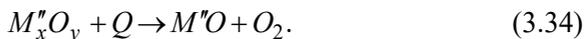
3.3. Физико-химические процессы, происходящие в покрытии при его оплавлении. Методика расчета времени раскисления поверхностей при воздействии теплового источника

Упрочнение поверхности различных материалов обусловлено увеличением энергии связи адгезионных слоев, т.к. любое из свойств (твердость, износостойкость, прочность сцепления) покры-

тия можно рассматривать как процесс разъединения твердого тела на отдельные нейтральные атомы. А затрачиваемая на это энергия и есть энергия связи [226]. Прочность сцепления газотермического покрытия с подложкой M'' зависит, главным образом, от чистоты поверхности основы. Наличие различных мономолекулярных слоев в промежутке между основным материалом и адгезионным покрытием приводит к резкому снижению их энергии адгезии, а, следовательно, и прочности сцепления. К числу таких слоев относится и оксидная пленка $M_x''O_y$ (Fe_2O_3 – при железной основе), которая образуется на подложке в результате адсорбции молекул кислорода почти мгновенно [233], и на которую практически и наносится покрытие. Так как $M_x''O_y$ имеет большие размеры, то между окисной пленкой и адгезионным покрытием происходит падение энергии связи, в результате чего на пути взаимодействия M' и M'' возникает потенциальный барьер (рис. 3.7, а). Вследствие этого появляется градиент энергии (3.33), направленный по нормали к поверхности в сторону покрытия, что обуславливает слабое соединение покрытия с основой:

$$\text{grad}E_{\text{св}M_x''O_y-M'} = \frac{\Delta E}{R} = \frac{E_{\text{св}M'-M'} - E_{\text{св}M_x''O_y-M'}}{R_{M_x''O_y-M'}}. \quad (3.33)$$

Чтобы устранить данный недостаток, надо добиться сглаживания кривой распределения энергии. Этого можно достичь, раскисляя поверхность контакта, что возможно при термической обработке покрытия, в частности, при воздействии на поверхностный слой высокоэнергетическим лучом лазера. При воздействии тепловой энергией на покрытие происходит изменение стехиометрического состава оксидных пленок:



Для полного раскисления металла применяются такие химические элементы (Φ), которые помимо образования большей энергии связи с кислородом, чем кислород с M' и M'' , достаточно легкоплавки, и, диффундируя на поверхность, предохраняют покрытие от дальней-

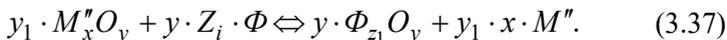
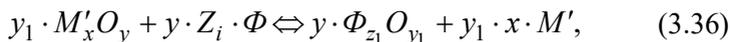
шего окисления. В табл. 3.5 приведены расчетные значения энергии связи атомарного кислорода с некоторыми материалами.

Из энергетических соображений в качестве кислородоотбирающих элементов (Φ) необходимо использовать углерод, бор и кремний, Есв которых с кислородом значительно больше, чем у конструкционных металлов.

Таблица 3.5. Энергия связи атомарного кислорода с некоторыми химическими элементами при $T = 293\text{ K}$

Элемент	Cr	Co	Fe	Al	Ni	Mn	Ti	Si	B	C
Энергия связи, ЭВ	4,96	5,38	5,41	5,71	5,77	6,24	7,59	7,93	8,71	10,01

При включении в покрытие таких добавок выделившийся кислород (3.34), а также кислород из оксидов металлов стремится занять минимум потенциальной энергии, т.е. вступает во взаимодействие с этими добавками:



Наличие градиентов энергии приводит к разделению основного порошкообразного материала (M') и примесей (Φ ; $\Phi_{z_1} O_{y_1}$), участвующих в химических реакциях разложения оксидных пленок. Молекулы $\Phi_{z_1} O_{y_1}$ диффундируют на поверхность и окончательно вытесняются из ванны расплава по мере ее полной кристаллизации. Тепловой источник (лазерное излучение) играет в этих процессах роль активирующего элемента, что ясно видно из уравнения (3.38) [234], выражающего константу химической реакции:

$$K_f = 2(r_A - r_B)^2 \left(\frac{2\pi kT}{\mu} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_A}{kT} \right), \quad (3.38)$$

где r_A, r_B – радиусы взаимодействующих атомов;

K – постоянная Больцмана;

$$\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad \text{– приведенная масса;}$$

M_A, M_B – массы взаимодействующих атомов;

E_A – энергия активации;

T – температура.

Чем выше температура T , тем выше K_f , а, следовательно, и скорость химических реакций (3.34–3.37). При высоких температурах возникает в основном химическая адсорбция, что и обуславливает высокую энергию связи.

Решая уравнения (3.35–3.37) по методике [233, 235], можно определить необходимое время воздействия лазерного луча на покрытие, за которое произойдут эти реакции, а также оценить соотношение концентраций взаимодействующих элементов.

Рассмотрим реакции (3.36) и (3.37). Они протекают по следующей схеме:



Согласно [235] энергия активации в этом случае определяется соотношением (3.40):

$$E_a = 0,29E_{\text{св. A-B}} - 22,2(\text{ккал/моль}), \quad (3.40)$$

где $E_{\text{св. A-B}}$ – энергия связи элементов в оксидном соединении.

Скорость раскисления поверхности контакта равна:

$$\frac{d[\Phi O]}{d\tau} = K_f [MeO][\Phi], \quad (3.41)$$

где $[\Phi O]$, $[MeO]$, $[\Phi]$ – концентрации элементов и соединений, участвующих в реакциях раскисления:

$$\begin{aligned}
 [\Phi_0] &= \frac{1}{3,75 \cdot r_{\Phi_0}^2 \cdot 2r_{\Phi_0}}, \\
 [Me_0] &= \frac{1}{3,75 \cdot r_{Me_0}^2 \cdot 2r_{Me_0}}, \\
 [\Phi] &= \frac{1}{3,75 \cdot r_{\Phi}^2 \cdot 2r_{\Phi}}.
 \end{aligned}
 \tag{3.42}$$

Степень заполнения атомами Φ мест адсорбции δ соответствует отношению ковалентных радиусов r_{Φ} и r_{MeO} взаимодействующих радикалов.

Выражения (3.42) представляют собой условие, когда поверхность металла полностью покрыта пленкой оксидов и когда все атомы флюсующих элементов связаны атомами кислорода.

Время протекания реакций (3.36), (3.37) определяется из (3.43):

$$\tau_1 = \frac{7,5 \cdot r_{Me_0}^3 \cdot r_{\Phi}^3}{r_{\Phi_0}^3 \cdot K_f \cdot \delta}.
 \tag{3.43}$$

Оценки по (3.40–3.43) при раскислении железной поверхности бором, углеродом и кремнием при температуре $T = 1500\text{--}1700\text{ K}$ дают значение $\tau = 0,75\text{--}0,90\text{ с}$.

Аналогично вычисляем время реакции (3.35):

$$\frac{d[\Phi_0]}{d\tau} = K_f [\Phi][O_2],
 \tag{3.44}$$

Энергия активации для этого случая согласно [235] равна:

$$E_A = 0,29(E_{св\Phi} - E_{свO_2}),
 \tag{3.45}$$

$$\tau_2 = \frac{7,5 \cdot r_{\Phi}^3 \cdot r_0^3}{r_{\Phi_0}^3 \cdot K_f \cdot \delta}.
 \tag{3.46}$$

Время протекания этой реакции при тех же условиях равно 0,01–0,04 с.

Таким образом, для удаления оксидных пленок с поверхности контакта с целью повышения прочности сцепления покрытия с основой время воздействия теплового источника на покрытие должно быть не менее 0,75–0,9 с (для железной подложки).

Материал Φ , раскисляя поверхность контакта, образует соединения с большой энергией связи с атомами покрытия $M'_x\Phi_y$ (карбиды, бориды, силициды) и тем самым способствует, как было отмечено выше, повышению твердости и износостойкости поверхностного слоя. Перемещаясь в ванне расплава, образованной излучением лазера, свободные атомы вступают во взаимодействие с M'' и M' (при наличии избыточных атомов Φ не связанных уравнениями (3.35–3.37)). Причем связи $M'-\Phi$, $M''-\Phi$ (карбиды, бориды) образуются в первую очередь по сравнению со связями $M'-M''$, т.к. соединения $M'-\Phi$, $M''-\Phi$ обладают большей энергией связи, нежели связь $M'-M'$, $M''-M''$, $M'-M''$. В соединении $M'-\Phi$ участвует не только основной материал покрытия, но и добавки типа Cr, V, Ti, Mo которые с материалом Φ образуют прочные тугоплавкие частицы.

Кроме этих связей, возможно, возникает и связь $M''-\Phi-M'$, особенно, если металлы M' и M'' имеют подобные атомные радиусы и периоды кристаллической решетки. По мере остывания расплава вследствие разницы в энергиях связи, сначала образуются динамически устойчивые связи атомов Φ с атомами M'' дна ванны ($M''-\Phi$). Затем это соединение вступает в обменное взаимодействие с «остывающими» атомами M' кристаллизующегося покрытия, то есть образуется прослойка из атомов Φ .

В результате большей Есв между M' и Φ , чем в самих металлах M' , M'' градиент энергии будет направлен внутрь основы (рис. 3, б), что обеспечит прочность сцепления покрытия с основой большую, чем между атомами чистого металла. Появляется внутреннее давление, которое приводит к уплотнению кристаллической решетки и тем самым к повышению прочностных характеристик покрытия. Величина силы давления определяется уравнением:

$$P = \frac{\Delta E}{R_{M'-\Phi}} \cdot n, \quad (3.47)$$

где $R_{M'-\Phi}$ – межъядерное расстояние двух силовых центров;

ΔE – падение энергии связи в переходной зоне;

n – число бинарных взаимодействий.

Распределение элементов покрытия в процессе оплавления (рис. 3.8) связано с внутренними потенциальными силами, которым способствует также конвективное перемешивание расплава. По мере кристаллизации расплава флюсующие элементы равномерно распределяются по границам зерен, также образуя обменное взаимодействие $M'-\Phi-M'$ (карбидного или боридного типа). Чем мельче структура оплавленного покрытия (что характерно для лазерной обработки из-за высоких скоростей охлаждения), тем больше площадь контакта $M'-\Phi-M'$ (больше число бинарных взаимодействий n), а, следовательно, и абсолютная величина потенциальной энергии системы, что в свою очередь повышает физико-механические и эксплуатационные свойства покрытия.

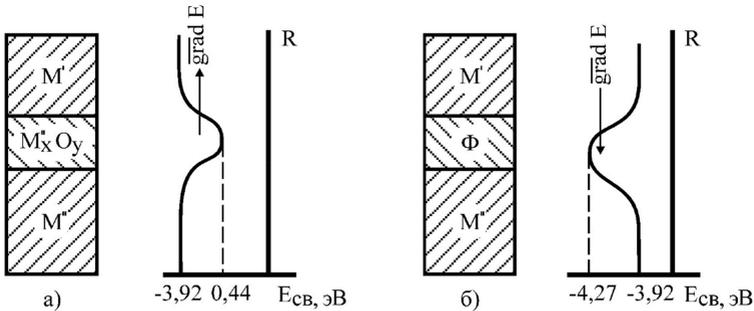


Рис. 3.7. Характер энергетического состояния поверхностного слоя:

$a - M'' \rightarrow \text{Fe}; M_x O_y \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3; M' \rightarrow \text{Fe}$

$b - M'' \rightarrow \text{Fe}; \Phi \rightarrow \text{B}; M' \rightarrow \text{Fe}$

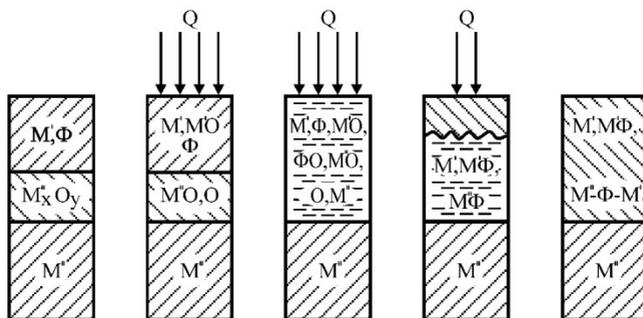


Рис. 3.8. Распределение материала покрытия в процессе оплавления

3.4. Экспериментальная проверка влияния времен воздействия лазерного луча на качество газотермических покрытий

Основным критерием работоспособности газотермического покрытия является его прочность сцепления с основой. Как было уже отмечено выше, наибольшее влияние на величину адгезионной связи, а значит и на прочность сцепления, оказывает тип химического взаимодействия, а также наличие различных молекулярных слоев между покрытием и основой. Это видно из проведенных расчетов энергии атомно – молекулярного взаимодействия покрытия с подложкой, результаты которых приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6. Значения энергии связи элементов покрытия и основы

Соединение	Fe ₂ O ₃ –Fe	Fe ₂ O ₃ –Ni	Fe ₂ O ₃ –Fe ₂ O ₃	FeO–Fe	FeO–Ni	Fe–Fe	Fe–Ni
Расстояние взаимодействия R , Å	5,46	5,44	8,20	3,41	3,39	2,482	2,5
Энергия связи $E_{св}$, эв	0,433	0,453	0,281	1,418	1,425	3,924	4,096

Если взаимодействие происходит между окисленными поверхностями, то адгезионная составляющая прочности сцепления уменьшается в 3–14 раз в зависимости от стехиометрического состава и толщины пленки. Как отмечено в [228], только если напи-

ление осуществляется в течение первой минуты после подготовки поверхности, частицы покрытия за счет своей кинетической энергии разрушают монослой окисла, и устанавливается физический контакт на уровне радиусов атомных орбиталей. При других же временах выдержки граница раздела проходит между пленками оксидов.

В процессе оплавления самофлюсующихся покрытий происходит диссоциация оксидов металлов за счет образования более энергосвязанных стекловидных шлаков B_2O_3 и SiO_2 , что обеспечивает создание прочной металлической связи между материалом покрытия и основы. Полученные теоретические параметры процесса адгезии покрытия позволяют оценить этот процесс. После газотермического напыления покрытие взаимодействует непосредственно с оксидным слоем основного металла. Под воздействием источника тепловой энергии происходит раскисление поверхностей контакта флюсующими элементами; вначале может изменяться стехиометрический состав окисла, а в течение 0,75–0,9 сек. оксиды железа полностью диссоциируют. Соответственно изменяется со временем воздействие теплового источника и энергия связи молекул и атомов покрытия и основы, так как изменяется тип соединений взаимодействующих элементов.

Если поверхность контакта очищена от оксидов металлов, что достигается при взаимодействии ванны расплава с основой в течение не менее 0,75–0,9 сек. для железной подложки, то обменное взаимодействие будет осуществляться непосредственно между атомами основного металла и покрытия, и их энергия связи будет соответствовать 3,924 ЭВ (рис. 3.9). Если же это время не выдержано, то атомы покрытия взаимодействуют с оксидами на поверхности основы и энергия этого взаимодействия оценивается только в 0,433 ЭВ для железного покрытия.

Проверку проведенных расчетов проводили в сравнении их с экспериментальными значениями прочности сцепления. Однако это сравнение может быть только качественным, вследствие отличия определяемых параметров при расчете и эксперименте, а также из-за отсутствия достоверных методик определения прочности сцепления.

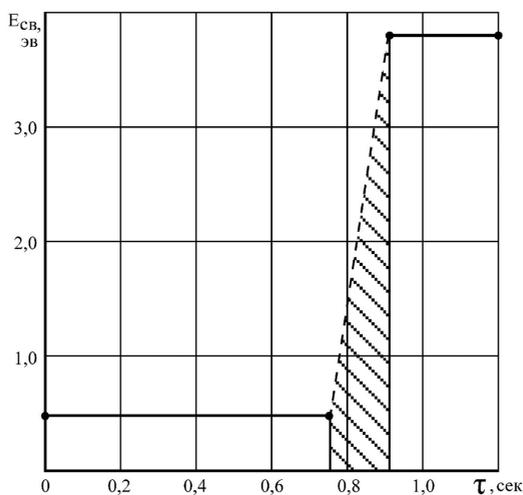


Рис. 3.9. Зависимость энергии связи атомов покрытия и основы от времени контакта жидкой фазы с подложкой

Ряд традиционных методик определения прочности сцепления для покрытий, оплавленных лазерным излучением, непригоден. Так, при штифтовом методе в процессе оплавления происходит затекание расплава в зазор между матрицей и штифтом и их прочное сваривание. Поэтому для изучения влияния режимов оплавления на адгезионные характеристики железных самофлюсующихся покрытий использовали клеевой метод. Для этого напыление производили на торцевые поверхности цилиндрических образцов из стали 45 диаметром 10 мм на толщину 0,6–0,7 мм (рис. 3.10). Оплавление проводили на лазерной установке непрерывного действия ЛГН–702 при различных режимах обработки. К полученному покрытию приклеивали образец из стали 45 клеем ВТ–25–200. В его состав входит эпоксидная смола СЭДМ–2 и отвердитель, включающий полиамид Л–20 и нитрид бора. Измерение усилия отрыва проводили на разрывной машине «Instron». В случае образования прочного сварного соединения разрыв происходил по клеевой композиции, при неполной адгезии покрытия отрыв происходил по границе раздела с основой. Оценка времени воздействия лазерного излучения на зону контакта покрытия с основой (время нахождения жидкой фазы в контакте с подложкой) производилась следующим образом.

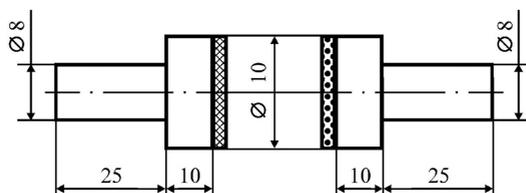


Рис. 3.10. Образец для определения прочности сцепления клеевым методом

С обратной стороны напыленного образца просверливалось отверстие диаметром 1,6 мм, не достигающее поверхности на 0,2 мм. В отверстие зачеканивалась хромель-алюмелевая термопара, а запись производилась быстродействующим самописцем. За время контакта принималось значение, в течение которого фиксировалась температура не менее 1253 К. Результаты исследований приведены в табл. 3.7.

Закономерности оплавления самофлюсующихся сплавов лазерным излучением уже рассматривались в работах, указанных в главе 1. Установлено, что варьирование режимами лазерной обработки позволяет управлять размерами ванны проплава.

Таблица 3.7. Прочность сцепления железных газотермических покрытий, оплавленных лазерным излучением

№	Время воздействия лазерного излучения, с	Скорость перемещения лазерного луча, мм/с	Прочность сцепления, МПа	
			ПР-53	ПР-36
1	2,8	0,53	X	X
2	2,4	0,67	X	X
3	1,2	1,33	398	391
4	1,0	1,67	361	351
5	0,8	2,08	273	305
6	0,6	3,33	218	233
7	0,4	4,17	90	80
8	0,2	6,67	20	20
9	0,1	15	20	21

Примечание: X – разрыв по клеевой композиции.

При режимах с небольшим энерговкладом имеет место не проплавление покрытия на всю глубину, что приводит к его скалыванию или растрескиванию вследствие значительной величины остаточных напряжений, возникающих при высоких скоростях охлаждения расплава. При больших энергетических вкладах происходит проплавление не только покрытия, но и основы. При этом происходит значительное перемешивание указанных материалов (первый и второй опыты), что сопровождается снижением уровня физико-механических и эксплуатационных свойств нанесенного покрытия. В работе [92] отмечается, что лазерную обработку желательнее вести на режимах, при которых проплавление отсутствует. Но, так как нестабильность параметров технологического процесса (толщина напыленного покрытия, химическая неоднородность покрытия, коэффициент поглощения и т.п.) не позволяет гарантированно выдержать глубину проплава равную толщине покрытия, режимы необходимо подбирать так, чтобы глубина проплава превышала толщину напыленного слоя на 6–7 %.

Исследования процесса лазерной обработки покрытий показали, что в ряде случаев, когда достигнуто полное проплавление покрытия, не происходит качественного сцепления его с подложкой (опыт № 7). Это можно объяснить тем, что в условиях кратковременного воздействия жидкого расплава с основой не успевают в полной мере произойти процессы диссоциации оксидных пленок, возникающих при напылении, и образования металлической связи между элементами покрытия и основы. Во всех опытах за исключением восьмого и девятого наблюдалось полное проплавление покрытия. Частичное раскисление поверхности раздела покрытия с подложкой, как видно из таблицы, наблюдается уже при времени воздействия лазерного луча порядка 0,4–0,6 с, хотя в этих случаях прочность сцепления достаточно высока. При уменьшении времени воздействия степень раскисления подложки снижается, и прочность сцепления остается практически на уровне значений, достигнутых при напылении. Проведенная экспериментальная проверка показала качественное совпадение расчетных данных и результатов эксперимента. Как видно из рис. 3.11, прочность сцепления при воздействии лазерного излучения в интервале 0,6–1,0 сек резко возрастает от 20 МПа до 400 МПа, а при увеличении времени воздействия свыше 1,2 с разрыв происходит по клеевой композиции, что свидетельствует о полном "приваривании" покрытия к основе.

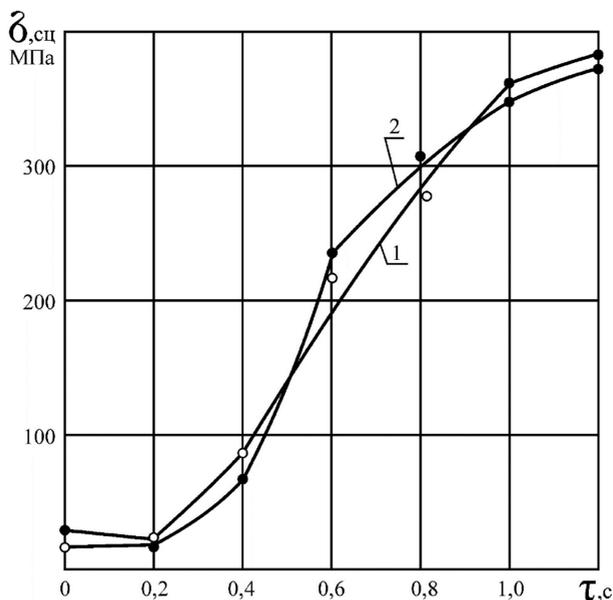


Рис. 3.11. Зависимость прочности сцепления покрытия и основы от времени взаимодействия лазерного луча:
 1 – для сплава ПР-53; 2 – для сплава ПР-36.

Хотя наша модель определения времени раскисления поверхности контакта и не учитывает такие факторы, как теплопроводность материала, конвективное перемешивание расплава, нагрев ванны расплава и некоторых других, однако, приведенные расчеты дают возможность подбирать режимы лазерной обработки, при которых произойдет полное сваривание покрытия с основой. Так, в табл. 3.7 приведены значения скорости перемещения лазерного луча, обеспечиваемой технологическими возможностями приспособлений, которым соответствуют значения времени взаимодействия ванны расплава с подложкой, оцененные по предложенной методике. Исследования проводились при плотности мощности лазерного излучения $1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$. Из опытных данных видно, что железное самофлюсующееся покрытие обладает наибольшей выявленной в ходе эксперимента адгезионной прочностью с основой при его оплавлении с технологической скоростью перемещения луча не более 1,67–2,08 мм/с. При этом, время воздействия соответствует расчетному.

Уменьшение скорости оплавления ведет к заметному проплавлению основы и перемешиванию с материалом покрытия, что снижает его физико-механические и эксплуатационные свойства [100].

Исследования проводились и при других плотностях мощности лазерного излучения, согласно которых можно рекомендовать следующие режимы лазерной обработки: 1) $q = 1,1 \times 10^8$ Вт/м², $\vartheta = 1,33$ – $2,08$ мм/с; 2) $q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м², $\vartheta = 1,67$ – $2,08$ мм/с; 3) $q = 2,1 \times 10^8$ Вт/м², $\vartheta = 2,08$ – $3,33$ мм/с.

Таким образом, из проведенных расчетов и их экспериментальной проверки следует, что время воздействия высокоэнергетического теплового источника (время контакта жидкой фазы с основой) является важным технологическим параметром в процессе оплавления самофлюсующихся сплавов. С уменьшением времени контакта (менее 0,75–0,6 с) снижается вероятность обменного взаимодействия между атомами покрытия и основы, а, значит, и уменьшается адгезионная составляющая прочности сцепления. Кроме того, рассчитываемый параметр определяет требования и к методу оплавления. Из формулы 3.41 видно, что с увеличением времени оплавления увеличивается и количество окислительных реакций. В этой связи процесс термообработки покрытия желателно вести как можно быстрее. Традиционные методы оплавления в частности ацетиленокислородным пламенем, в силу своих технологических особенностей: предварительный разогрев детали, нахождение покрытия в расплавленном состоянии значительно превышающем расчетное время 0,75–0,9 с, трудность контроля процесса оплавления (особенно для железных сплавов), уступают по этому показателю процессу лазерной обработки, при которой, изменяя технологические режимы, можно достичь заранее запланированных характеристик газотермических покрытий.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА ПОСЛЕДУЮЩУЮ ЛАЗЕРНУЮ ОБРАБОТКУ

4.1. Выбор материалов для создания износостойких покрытий

Как ранее указывалось, наиболее перспективными материалами для получения износостойких покрытий с высокими физико-механическими, технологическими и экономическими показателями в настоящее время являются эвтектические боросодержащие сплавы на основе железа, что подтверждается и расчетно-аналитическим методом исследования некоторых физико-химических процессов происходящих при формировании покрытий.

Основным легирующим элементом в износостойких сплавах на основе железа является бор. Такие сплавы обладают высокой прокаливаемостью, и, поэтому, они широко применяются в машиностроении [236, 237]. Сплавы, легированные бором, пригодны в качестве заменителей сталей, легированных никелем, хромом, ванадием и молибденом. Так, фирма International Harvester Co в Чикаго уже в 1952 году заменила бором 79 % Ni и 70 % Mo, и несмотря на то, что к борным сплавам практически обратились сравнительно недавно, они нашли широкое применение, особенно в автотракторной промышленности [238].

Бор образует твердый раствор внедрения с железом [239], однако растворимость его крайне мала [240, 241]. Так, параметр решетки Fe_α в сплавах с бором ($a = 2,8667 \text{ \AA}$) лишь немного больше, чем чистого железа ($a = 2,8664 \text{ \AA}$). Поэтому повышение прочностных характеристик борных сплавов нельзя считать результатом обычного легирования α – железа. Основная часть бора выделяется как в виде боридов Fe_2B , так и с образованием сложных карбоборидов [242]. Эти соединения и упрочняют твердый раствор. В работах [128, 130] установлено, что структура бористых сплавов двойной системы Fe–B состоит из двух фаз: боридов железа и эвтектической матрицы, представляющей собой твердый раствор с бористой эвтектикой ($Fe_\alpha + Fe_2B$), плавящейся при температуре $t = 1174 \text{ }^\circ\text{C}$. В сплавах системы Fe–B–C с содержанием углерода

выше 0,3 % значительно повышается твердость из-за образования боридокарбидного твердого раствора, а также из-за увеличения растворимости бора и углерода в α -железе [56]. В работе [130] указывается, что микроструктура сплава, содержащего В – 5,8 %; С – 0,8 %; Si – 1,75 %; Mn – 2,0 %, представляет собой зерна перлитного типа с микротвердостью Н 420–635. Матрица состоит из твердого раствора (Н 340–535) с бористой эвтектикой $\alpha + \text{Fe}_2\text{B} + (\text{Fe}, \text{B})_3\text{CB}$ в виде колоний включений. Средняя микротвердость основы Н 784–845. При увеличении содержания бора в структуре появляются новые фазы: V_4C и FeV . Однако, преобладающей фазой всех бористых сплавов является Fe_2B с микротвердостью Н 1150–1648. При затвердевании сплавов заэвтектической концентрации, которое происходит в присутствии углерода при 1174–1126 °С, сначала из расплава выделяются избыточные кристаллы боридов Fe_2B .

При увеличении скорости охлаждения до 103 К/с происходит диспергирование структуры и появление скелетных дендритов Fe_2B . На бориде, независимо от расположения первичных выделений, зарождается эвтектика $\text{Fe}_\gamma + \text{Fe}_2\text{B}$, которая копирует внешнюю форму кристаллов Fe_2B и образует трехмерные дендриты с плоскими ветвями [243–245].

Наибольшей прочностью и абразивной износостойкостью обладают именно заэвтектические сплавы системы Fe-B-C-Si(Mn) с содержанием бора в количестве 4–6 % [181, 240]. Так предел прочности сплава с 4 % В составляет 2250 МПа, а с 3 % В – только 1700 МПа. Относительная износостойкость сплава с 5,8 % В в 7 раз выше, чем у сплава, содержащего 2,8 % В, и в 1,5 раза выше, чем у сплава УЗО Х28Н4С4 (сормайт – 1). Высокая износостойкость объясняется наличием большого количества высокотвердых и износостойких фаз, сцементированных прочной и относительно пластичной матрицей. Причем отмечается, что наибольшей абразивной стойкостью обладают сплавы с мелкодисперсными боридами (10–12 мкм), входящими в мелкодифференцированную эвтектику, возникающую при торможении перитектического растворения в многофазном превращении при высоких скоростях охлаждения сплава. Однако, несмотря на то, что покрытия из сплавов на основе железа с повышенным содержанием бора имеют высокую износостойкость, их

применение ограничивается относительно высокой хрупкостью, обусловленной грубой дендритной структурой.

Увеличение прочности Fe–В–С сплавов происходит при закалке из жидкого состояния со скоростями свыше 104 град/с. В этом случае повышается однородность первичных фаз и эвтектических структур, и, как следствие, повышается не только пластичность, но и твердость и износостойкость сплава [183, 246];

Повышение пластических характеристик возможно также при легировании кремнием (до 3 %) и хромом (до 1 %). Так, микрохрупкость систем $(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{B}, \text{C})$, $(\text{Fe}, \text{Si})_2(\text{B}, \text{C})$ в 3–9 раз ниже, чем у Fe_2B [56]. Введение кремния, который является хорошим раскислителем, позволяет уменьшить количество хрупких оксидов железа. При этом увеличивается предел текучести и повышается устойчивость мартенсита против отпуска. Кремний может и ухудшить свойства покрытий и изделий, так как может способствовать обезуглероживанию и графитизации. Для предотвращения указанных процессов в сплав вводится марганец. Легируя сталь марганцем и кремнием одновременно, можно использовать положительное влияние обоих элементов и в тоже время ослабить отрицательное влияние кремния.

Значительно повышают вязкость и механическую прочность борных сплавов титан, цирконий и кальций [238]. Заметное влияние на структуру и свойства сплавов оказывает также алюминий. Он подавляет α – γ -превращение, и такой сплав состоит из Fe_α (с алюминием в твердом растворе) и Fe_2B [137]. Алюминий расширяет решетку Fe_α до 2,890 Å, ограничивает число крупных зерен Fe_2B и измельчает эвтектику, что повышает пластичность сплава. При введении около 1,1 % Al наблюдается разрушение первичной структуры боридов железа с развитием непрерывности эвтектической матрицы.

Довольно часто борные сплавы легируют медью, которая увеличивает микротвердость за счет увеличения количества внедренного бора. Авторы [241] утверждают, что добавки Cu увеличивают параметры решеток Fe_α и Fe_γ . Так, 0,41 % Cu увеличивает параметр решетки Fe_α до 2,8674 Å. Совместное легирование марганцем и хромом ведет к увеличению микротвердости эвтектики в силу измельчения боридной составляющей и уменьшения среднего размера

участков с регулярной структурой, что сопровождается повышением твердости и износостойкости покрытия [201, 244].

Известно и благоприятное сочетание хрома с ванадием, который также повышает устойчивость стали против отпуска, образует с углеродом твердые карбиды, способствует измельчению зерна и упрочнению твердого раствора.

Структурно, всем указанным условиям в наибольшей мере удовлетворяет самофлюсующийся железобороуглеродистый сплав ПР–Х4Г2Р4С2ФЮД. В качестве исследуемых были выбраны различные модификации именно такого сплава, составы которых приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Химический состав исследуемых сплавов

Условное обозначение сплава	Содержание элементов. %								
	Fe	B	C	Si	Cr	Mn	Al	Cu	V
ПР–36	осн.	4,9	1,15	0,95	4,55	3,0	0,55	–	2,25
ПР–52	осн.	4,5	1,14	0,95	4,4	3,2	0,86		1,0
ПР–53	осн.	5,7	1,3	0,98	4,8	3,3	–	0,81	0,99

Сравнительные эксплуатационные испытания ножей мелиоративных машин с покрытиями на основе порошков ПР–Х4Г2Р4С2ФЮД, ПГ–СР4, ПГ–УС25 показали, что наиболее высоким сроком службы обладают ножи, упрочненные первым сплавом [247].

4.2. Выбор компонентов для лазерного легирования

Важным параметром технологического процесса, оказывающим наряду с операцией оплавления максимальное управляющее воздействие на качество и возможности варьирования физико-механическими и эксплуатационными свойствами получаемых покрытий, является ввод легирующих элементов. Анализ литературных данных показал, что легирующие элементы целесообразно вводить в сплав в виде легирующих образцов, включающих простые компоненты.

Подавляющее большинство веществ с высокой твердостью – тугоплавкие химические соединения Периодической системы элементов: бескислородные металлоподобные и неметаллические, кислородсодержащие. Наиболее перспективными для практического ис-

пользования являются металлоподобные: карбиды, нитриды, бориды, силициды тугоплавких металлов IV–VI групп Периодической системы элементов. Значительный интерес представляют неметаллические тугоплавкие соединения, такие как карбиды, бориды [248]. Это объясняется прежде всего тем, что развитие современной техники связано с необходимостью использования непрерывно повышающихся рабочих температур, скоростей, высоких и сложных нагрузок, а также эксплуатацией отдельных узлов и целых механизмов в условиях воздействия агрессивных сред. Назрела необходимость использования наряду с тугоплавкими металлами и их сплавами тугоплавких соединений карбидов и боридов [249].

Твердые износостойкие тугоплавкие соединения хрупки и обладают невысокими прочностными свойствами в условиях динамических нагрузок. По этой причине, а также из-за технологических трудностей и относительно высокой стоимости они не могут быть использованы в качестве основных материалов для изготовления подавляющего большинства деталей машин и механизмов. Удовлетворить противоречивые требования к поверхностным (высокая твердость и износостойкость, высокие антифрикционные свойства) и объемным (высокая прочность и ударная вязкость) свойствам можно путем создания композиционных покрытий. Полезные свойства тугоплавких соединений целесообразнее использовать, применяя их в форме покрытий на достаточно прочных и пластичных основах. Создание таких покрытий является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем [249]. В связи с тем, что допустимый износ деталей машин мал (обычно не более нескольких десятых долей миллиметра), толщина поверхностного слоя с заданным комплексом триботехнических может быть небольшой [248, 250].

Недостатком традиционной технологии лазерной наплавки самофлюсующихся покрытий на основе как системы Ni–B, так и системы Fe–B является невозможность варьирования комплексом свойств в широких пределах, в то время как при химико-термической обработке (ХТО) такая возможность имеется. Существует техпроцесс, обладающий достоинствами как лазерной наплавки, так и ХТО – лазерная ХТО (ЛХТО). Данная технология включает стадии:

1. создание слоя самофлюсующегося сплава методом плазменного напыления или нанесения клевого покрытия;

2. нанесение легирующей обмазки;
3. одновременное лазерное оплавление двухслойного покрытия.

В зависимости от природы основного компонента обмазки покрытие после ЛХТО может обладать самыми разнообразными эксплуатационными свойствами. В противоположность традиционным процессам ХТО ЛХТО не требует больших расходов дорогостоящих веществ, придающих покрытию особые свойства. Расходы составляют $0,1 \text{ г/см}^2$ [250]. Это позволяет использовать в качестве легирующих компонентов любые элементы и композиции и создавать, соответственно любой комплекс свойств. Для лазерного легирования были опробованы следующие вещества: сплавы систем Nb–C, Hf–C, Cr–C, Ta–C, W–C, Ti–C, Fe–B, Mo–B, Ta–B, а также вещества фиксированного состава: V_4C , TiB_2 , Mo_2B , «аморфный» бор. Однако почти во всех случаях полученные покрытия обладали одним или более недостатков: наличие пор по всей поверхности образца или по краям, трещинообразование, отслаивание при кристаллизации, значительные нарушения микрогеометрии поверхности. Качество покрытия оценивалось по отсутствию названных недостатков по 5-ти бальной системе. Наивысший балл (не ниже 4–5) получили соединения систем Mo–B, Ta–B, карбид бора. Поскольку исчерпывающей теории образования покрытий при ЛХТО не существует, оценка эффективности обмазок произведена в соответствии со следующими технологическими критериями: трещинообразование после кристаллизации, пористость, композиционность структуры, т.е. равномерность распределения микрочастиц высокой твердости в пластичной твердорастворной матрице. Как правило, покрытие, обладающее хорошей композиционностью, имеет и хорошее качество поверхности после кристаллизации: отсутствуют микронеровности и волнистость, покрытие обладает хорошей жидкотекучестью.

Используя эти критерии в качестве оптимальных, приняли следующие обмазки: системы Mo–B, Ta–B, V_4C . Анализ литературных данных показал [248–251], что фазы выбранных систем обладают следующими особенностями физических свойств. Во-первых, между коэффициентами термического расширения (КТР) фаз на основе железа и названных фаз существует аномально высокое различие (табл. 4.2). Это приводит к образованию в покрытиях сжимающих остаточных напряжений, повышающих их износостойкость.

Таблица 4.2. Коэффициент термического расширения

Фаза	Коэффициент термического расширения 10 ⁶ , град – 1	Температурный интервал, °С
MoB	6,7	300–2300
TaB	5,9	300–2300
V ₄ C	4,5	–
Fe ₂ B	11,8 ± 0,3	20–800
Fe ₂ B	~8	До 700
FeB	~9,5	До 100
FeB	~12	400–1000

Во-вторых, фазы систем Mo–B и Ta–B очень хорошо смачиваются расплавами на основе Fe [249] (табл. 4.3)

Таблица 4.3. Углы смачивания

Фаза	Смачивающий материал	Температура, °С	Краевой угол	Примечание
TaB ₂	Fe	1450–1550	0	Аргон
Mo ₂ B ₅	Fe	1450–1550	0	Аргон
V ₄ C	Fe	1780	Взаимодействие	Гелий

Последнее соображение хорошо объясняется кластерной теорией строения металлических расплавов: расплав Fe должен хорошо смачивать твердые вещества со структурой ОЦК и большим периодом решетки. Например, тугоплавкие металлы V, VI групп периодической системы. Если считать оптимальной структурой покрытия после легирования TaB. Раствор на основе Fe с равномерно распределенными 15–30 об. % дисперсных частиц металлоподобной фазы, например, тугоплавкого борида. Можно представить следующий механизм образования структуры: в зоне воздействия луча лазера образуется ванна расплава на основе железа, содержащая исходные твердые частицы тугоплавкого соединения (борида). При кристаллизации расплава эти частицы вступают в прочный физический контакт с железной матрицей. Вследствие большого различия КТР матрицы Fe и тугоплавких частиц возникают высокие термические напряжения, приводящие к хрупкому разрушению частиц и образованию равномерно распределенных включений равноосной формы.

В соответствии со всем выше перечисленным оптимальными оказались обмазки на основе боридов молибдена, боридов тантала и карбида бора. Названные покрытия имеют небольшую пористость,

не склонны к трещинообразованию при лазерном оплавлении и содержат металлоподобные соединения – бориды и карбиды в форме равномерно распределенных равноосных мелкодисперсных частиц. Полученный результат может быть объяснен с учетом следующих соображений. Существует отрицательная корреляция между температурами плавления тугоплавких металлов и соединений и их коэффициентами термического расширения. Таким образом, хрупкие частицы металлоподобного карбида или борида с малым КТР (от 4 до 6), окруженные кристаллизующейся матрицей – твердым раствором на основе Fe с большим КТР (более 11), при охлаждении покрытия хрупко разрушаются под действием термических напряжений, образуя дисперсные равноосные частицы (табл. 4.2, 4.3).

При выборе легирующих компонентов учитывались их физико-механические и эксплуатационные свойства и диаграммы состояния. Основные физико-механические и эксплуатационные характеристики, выбранных для легирования соединений и области их применения по данным работ [248–256] таковы:

У TaB структура ромбическая, пространственная группа $D_{2h}^{17} - Cmc$, с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке типа CrB, периоды решетки Å: $a = 3,276$; $b = 8,669$; $c = 3,157$. Температура плавления 3090 °C. Электросопротивление 100 мкОм·см. Микротвердость 2040 кг/мм².

Борид тантала TaB наиболее стойкий против действия кислот. TaB не растворяется ни на холоде, ни при кипячении ни в одной из минеральных кислот. Он обладает также высокой жаропрочностью, тугоплавкостью и окислостойкостью. Это и обусловило применение TaB в составе жаропрочных сплавов [249].

MoB относится к эвтектическим сплавам. Существует 2 модификации MoB: α–MoB и β–MoB [248]:

α–MoB – тетрагональный, собственный структурный тип, пространственная группа $D_{4h}^{19} - 14_1/amd$. Формульных единиц восемь, период решетки Å: $a = 3,110$; $c = 16,95$. Микротвердость 2350 кг/мм² при нагрузке 30 г.

β–MoB плавится без разложения при $t \approx 2550$ °C. Температура перехода α–MoB в β–MoB составляет 2000 °C. Микротвердость 2500 кг/мм² при нагрузке 30 г.

У B_4C структура ромбоэдрическая, пространственная группа $D_{3d}^5 - R3m$, структурный тип B_4C , периоды решетки Å: $a = 5,598$; $c = 2,165$, $c/a = 2,165$.

Карбид бора B_4C плавится при температуре $t = 2350$ °С, разлагается при $t = 2623$ °С. Микротвердость 4950 кг/мм² при нагрузке 30 г.

Таблица 4.4. Свойства порошковых обмазок

Фаза	Микротвердость при нагрузке (50 Н)	Плотность, г/см ³		Область температурной устойчивости	Температура плавления
		пикнометрическая	рентгеновская		
TaB	3,130 3,19	14,0	14,29	До 2430 °С	2430 °С
α MoB	2,350 2,39	8,2–8,3	8,77	До 2000 °С	–
β MoB	2,500 2,55	8,2–8,3	8,77	2000–2180 °С	2430 °С
B_4C	4,950 5,05	3,5	2,52±0,01	2200 °С	2430 °С

Таблица 4.5. Механические свойства

Фаза	Предел прочности при растяжении σв, МПа	Предел прочности при изгибе σв, МПа	Температура, °С
B_4C	16,3	31	20
B_4C	–	17,53–35,1	25
MoB	–	17,53–35,1	20

Таблица 4.6. Основные свойства и области применения порошковых обмазок

Фаза	Основные свойства	Области применения
TaB	Высокая жаропрочность, тугоплавкость, окалиностойкость, стойкость против действия соляной и азотной кислот, а также царской водки	В составе жаропрочных сплавов, в виде боридов, Применяется как модификатор зерна
MoB	Стойкость против действия расплавленных металлов, термостойкость, тугоплавкость, теплопроводность. Обладают достаточно высокой сопротивляемостью износу схватыванием в окислительной атмосфере	В составе жаропрочных сплавов, износостойких сплавов, тиски изложниц для прецизионной металлургии. Повышает износостойкость, термостойкость и механические свойства получаемых изделий

V ₄ C	Высокая твердость, абразивная стойкость, износостойкость, жаростойкость, жаропрочность	Наплавка стальных поверхностей деталей нефтяного, химического, строительного оборудования Режущие элементы буровых колонок и инструмент для обработки твердых материалов Шлифовальные и разрезные круги Жаропрочные и жаростойкие сплавы
------------------	--	---

4.3. Технология термического напыления

4.3.1. Оборудование для газотермического напыления

В качестве метода газотермического напыления железных самофлюсующихся сплавов использовалось как плазменное, так и газопламенное напыление. Разработанная в Белорусском национальном техническом университете установка газопламенного напыления отличается простотой и компактностью, позволяет эффективно и качественно наносить покрытие из самофлюсующихся сплавов. В качестве рабочей среды использовалась пропано-кислородная горючая смесь при следующих режимах:

- давление кислорода 0,14–0,29 МПа;
- давление пропана 0,07–0,15 МПа.

При исследованиях часть покрытий оплавлялось также пропано-кислородным пламенем с помощью горелок со стандартными накопечниками. Оплавление производилось нейтральным или восстановительным пламенем при давлении кислорода 0,4–0,6 МПа, давлении пропана 0,001–0,01 МПа. Контроль данной технологической операции проводится визуально, хотя зеркальный блеск, свойственный никельхромборкремниевым сплавам, здесь выражается в меньшей степени, что создает определенные трудности.

Плазменное напыление проводили на серийной металлizaционной установке УПУ–3Д, оснащенной плазмотроном ПП–25, позволяющим наносить различные порошковые материалы. Источником питания служит полупроводниковый выпрямитель с падающей внешней вольтамперной характеристикой ИПН–160/600.

В качестве плазмообразующего газа был выбран технический азот ГОСТ 9292–74, как наиболее дешевый и хорошо предохраняющий напыляемый материал от кислорода из окружающей среды газ. Транспортирующим средством для упрощения технологического процесса также был выбран азот.

Данные по режимам напыления порошковых материалов выбранного класса в литературе отсутствуют, поэтому мы ориентировались на режимы напыления на азоте железных сплавов, указанных в работе [29]:

- напряжение электрической дуги $U = 80\text{--}90$ В;
- ток дуги $J = 100\text{--}300$ А;
- расход плазмообразующего газа $2,7\text{--}3,0$ м³/ч;
- расход транспортирующего газа $0,42\text{--}0,54$ м³/ч;
- дистанция напыления $100\text{--}150$ мм;
- расход порошка $2,8\text{--}3,2$ кг/ч.

Процесс лазерного оплавления газотермических покрытий хотя и снижает требования к подготовке поверхности основного металла перед напылением, однако ее проведение диктуется необходимым качеством требуемого защитного слоя. Целью подготовки является механическая очистка подложки от загрязнений, окислов, получение определенной шероховатости и активации поверхности. Нами был использован наиболее распространенный способ – струйная обдувка напыляемой поверхности (дробеструйная обработка) дробью чугунной колотой ДЧК ГОСТ 11964–81 [54] при давлении сжатого воздуха $0,35\text{--}0,45$ МПа.

4.3.2. *Обработка режимов газотермического напыления*

Несмотря на то, что необходимые эксплуатационные и физико-механические свойства защитных покрытий из самофлюсующихся сплавов формируются после их оплавления, и сама операция напыления в связи с этим представляет собой лишь полуфабрикат, некоторые параметры предварительно нанесенного покрытия оказывают существенное влияние на процесс последующей лазерной обработки, а именно, на ее производительность (через зону оплавления) и качество наплавленного слоя. Поэтому правильный выбор режимов газотермического напыления является одной из главных задач исследований.

Практически каждое газотермическое покрытие имеет пористость, которая сохраняется в том или ином количестве и после термической обработки. Это целиком относится и к самофлюсующимся сплавам, для которых пористость является одной из основных характеристик, влияющая не только на прочность сцепления покрытия с основой, но и на работоспособность покрытия в условиях эксплуатации детали, т.к. наличие пор в трущихся поверхностях повышает триботехнические характеристики покрытия, выступая как накопители смазки. Однако, как уже было отмечено в разделе ранее, исходная пористость напыленного слоя, наряду с наличием большого количества границ раздела с пленкой оксидов, ухудшает теплофизические свойства материалов покрытия: нарушает равномерность распространения температурного поля при оплавлении лазерным излучением, затрудняя теплоотвод вглубь покрытия, и как следствие, уменьшается оплавленная зона покрытия. Поэтому пористость газотермических покрытий является важным технологическим фактором в процессе лазерного оплавления. На рис. 4.1. показана зависимость глубины проплавления покрытия из сплава ПР-53 непрерывным лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм, оплавленного при скорости сканирования лазерного луча 3,33 мм/с, от пористости покрытия. Из графика видно, что при увеличении пористости глубина проплавления заметно уменьшается. Причем, с уменьшением подводимой энергии увеличивается и степень изменения контролируемого параметра. Так, при плотности мощности излучения $q = 2,1 \times 10^8$ Вт/м² глубина проплавления в соответствии с выбранным интервалом пористости изменяется в 1,5 раза, а при $q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м² – уже в 2,1 раза, что можно объяснить недостаточностью температурного градиента, возникающего

при меньших плотностях потока излучения, для значительной термодиффузии вглубь металла.

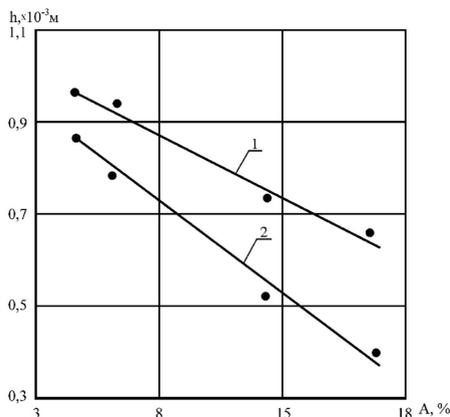


Рис. 4.1. Зависимость глубины проплавления железного самофлюсующегося сплава от пористости напыленного покрытия при плотности мощности лазерного излучения: 1 – $q = 2,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$; 2 – $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$

Другим важным фактором, влияющим не только на величину зоны оплавления, но и на качество покрытия, является наличие кислорода в напыленном слое. Окисляемость наносимого материала в процессе газотермического напыления приводит к значительному выгоранию при оплавлении легирующих элементов (бора, углерода, хрома), вследствие чего уменьшается как твердость, так и износостойкость защитного покрытия. Прямую зависимость между двумя этими параметрами (наличие кислорода в напыленном покрытии и его износостойкость после оплавления) из-за прерывности технологического процесса представить нельзя, однако косвенное влияние можно оценить при помощи гистограммы на рис. 4.2. Из рисунка видно, что износостойкость оплавленных лазерным излучением покрытий значительно уменьшается при увеличении содержания кислорода. Так, при концентрации $[O_2] = 0,30\text{--}0,57\%$, которая соответствует газопламенному напылению, износостойкость оплавленных покрытий в 1,4–2,5 раза ниже, чем у покрытий с предварительным содержанием кислорода $[O_2] = 0,18\text{--}0,22\%$, соответствующим плазменному напылению.

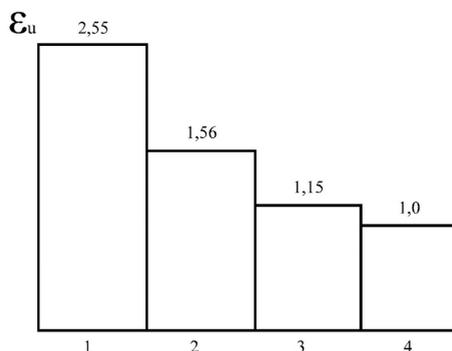


Рис. 4.2. Износостойкость покрытия, оплавленного излучением лазера с плотностью мощности, $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$ при предварительном содержании кислорода:
 1 – 0,18 %; 2 – 0,22 %; 3 – 0,30 %; 4 – 0,57 %

Учитывая существенное влияние этих двух факторов на процесс лазерного оплавления и свойства получаемых при этом защитных покрытий, для выбора режимов газотермического напыления в качестве критериев оптимизации мы выбрали пористость и окисляемость покрытий.

Результаты исследований представлены на рис. 4.3–4.8. При газопламенном напылении контролируемые параметры имеют гораздо большие значения чем при плазменном. Так, открытая пористость для этих двух методов при оптимальных режимах соответственно равна $A = 12,3\text{--}14,4 \%$ и $A = 4,0\text{--}4,6 \%$ при средней плотности покрытий $\gamma = 6,04 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $\gamma = 6,93 \times 10^3 \text{ кг/м}^3$.

Степень окисления, которая для железных покрытий имеет очень большое значение, при плазменном напылении составляет $\varepsilon_0 = 4,5\text{--}4,87$, а при газопламенном – $\varepsilon_0 = 7,13\text{--}8,00$, и может достигать даже величины, равной 14,25. Это говорит о слабой защищенности материала покрытия в пропано-кислородной рабочей среде и позволяет рекомендовать для нанесения покрытий из сплавов на основе железа плазменное напыление.

Наибольшее влияние на изменение исследуемых параметров оказывает грануляция порошка (рис. 4.3, 4.6). При ее увеличении концентрация кислорода в покрытии сокращается, т.к. уменьшается и нагрев частиц в плазменном факеле и соответственно адсорбция ими кислорода.

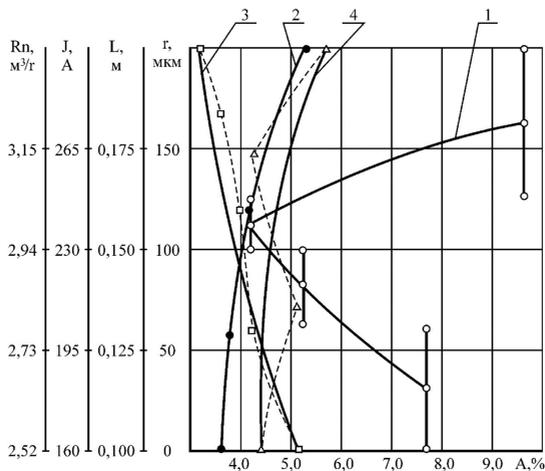


Рис. 4.3. Зависимость пористости плазменного покрытия от:
 1 – грануляции порошка ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 2 – дистанции напыления ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 3 – силы тока ($U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 4 – расхода плазмообразующего газа ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$)

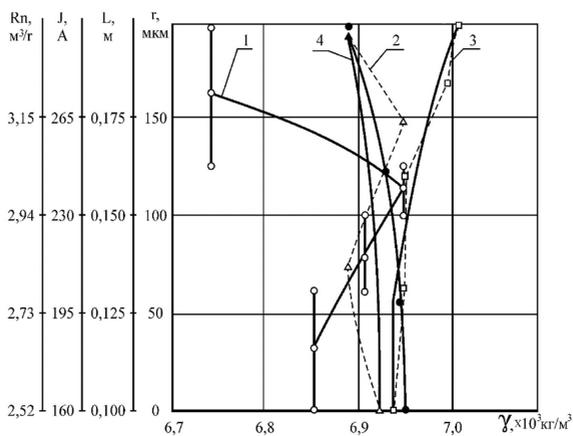


Рис. 4.4. Зависимость плотности плазменного покрытия от:
 1 – грануляции порошка ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 2 – дистанции напыления ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 3 – силы тока ($U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
 4 – расхода плазмообразующего газа ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$)

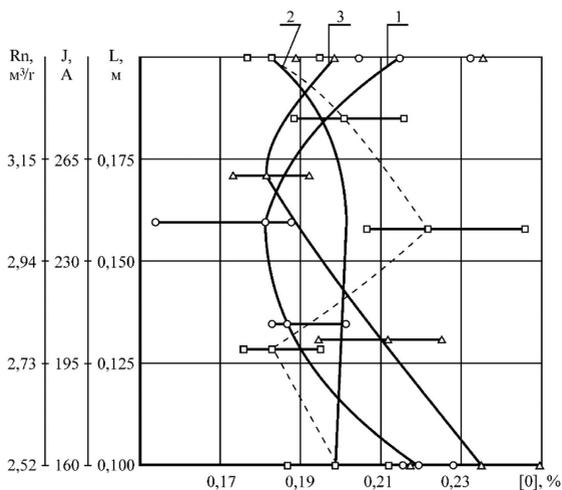


Рис. 4.5. Зависимость концентрации кислорода в покрытии при плазменном напылении от:

- 1 – дистанции напыления при ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
- 2 – силы тока при ($U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
- 3 – расхода плазмообразующего газа при ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$

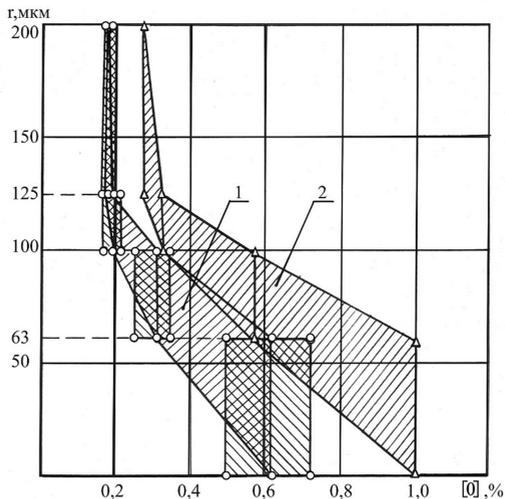


Рис. 4.6. Зависимость концентрации кислорода в покрытии от грануляции порошка при:

- 1 – плазменном напылении ($J = 200 \text{ A}$; $U = 95 \text{ В}$; $L = 0,16 \text{ м}$; $R_n = 3,12 \text{ м}^3/\text{ч}$);
- 2 – газоплазменном напылении ($P_0 = 0,14 \text{ МПа}$; $L = 0,2 \text{ м}$)

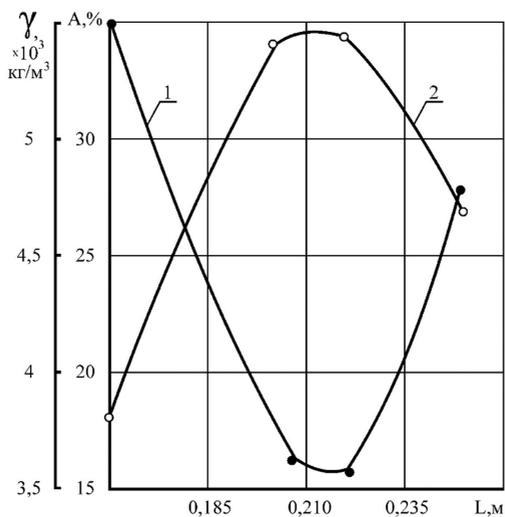


Рис. 4.7. Зависимость пористости (1) и плотности (2) газопламенного покрытия от дистанции напыления

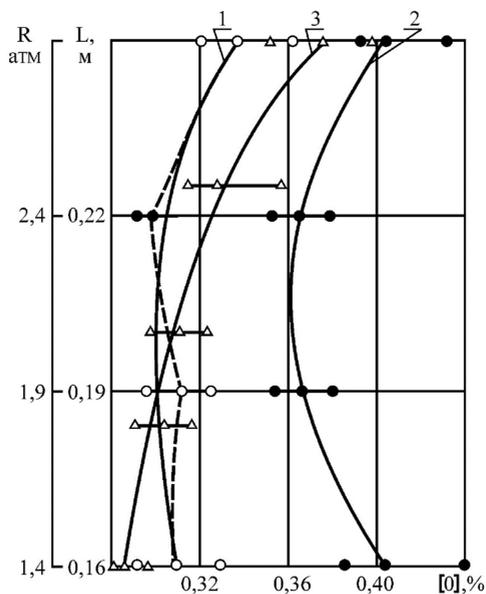


Рис. 4.8. Наличие кислорода в газопламенном покрытии при:
 1, 2 – изменении дистанции напыления (1 – $P_0 = 0,14$ МПа; 2 – $P_0 = 0,29$ МПа);
 3 – изменении давления кислорода ($L = 0,2$ м)

Но в этом случае уменьшается и степень расплавления порошка, пластические характеристики которого не позволяют создать плотного покрытия, в результате чего повышается пористость. Так при увеличении грануляции от 100–125 мкм до 125–200 мкм пористость получаемых покрытий увеличивается в два раза.

При малых размерах порошка (меньше 63 мкм) величина A также увеличивается, что связано с уменьшением кинетической энергии частиц в процессе напыления при постоянных значениях мощности дугового разряда и дистанции напыления. Эти величины тесно связаны между собой и подбираются так, чтобы при определенной дистанции напыления скорость полета частиц была максимальной [60].

При малых значениях дистанции напыления L пористость покрытия невысока, т.к. формируемое покрытие подплавляется плазменным факелом, но происходит перегрев частиц, и, следовательно, увеличивается содержание кислорода. При увеличении L до оптимального значения ($L_{\text{опт}}$) окисляемость сначала уменьшается, а при $L > L_{\text{опт}}$ (160 мм) в силу снижения степени защиты напыляемого материала от адсорбции кислорода из окружающей среды – увеличивается. Существенное влияние на окисляемость покрытий оказывает и расход плазмообразующего газа (R_n). С ростом R_n увеличивается степень защиты напыляемых частиц от взаимодействия с кислородом, соответственно уменьшается и окисляемость. Но при увеличении расхода плазмообразующего газа свыше 3,15 м³/ч увеличивается падение напряжения в дуге, уменьшается сечение факела, растет градиент температур, что увеличивает как окисляемость покрытия, так и его пористость.

При увеличении тока дугового разряда возрастает мощность и скорость плазменной струи, в результате чего увеличивается кинетическая энергия частиц и уменьшается пористость покрытия. Однако в этом случае интенсивно изнашиваются электроды плазмотрона.

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать в нашем случае следующие режимы напыления при выбранных критериях:

1. Ток дугового разряда, A – 195–230.
2. Напряжение дуги, B – 90–100.
3. Расход плазмообразующего газа, м³/ч – 3,00–3,15.
4. Дистанция напыления, мм – 135–160.
5. Грануляция порошка, мкм – 65–125.

4.4. Анализ химических превращений, происходящих в покрытиях в процессе лазерного легирования боридами

Предотвратить высокотемпературное взаимодействие поверхностей деталей и порошковых материалов с кислородом при напылении, т.е. образование окисных пленок, невозможно. Но в процессе оплавления лазерным лучом окисные пленки восстанавливаются [20, 258].

С помощью уравнений термодинамики смоделированы реальные процессы, проходящие в покрытиях с обмазками в процессе их лазерного переплава и влияющие на поведения вводимых карбидных и боридных легирующих компонентов.

Оценка возможных превращений карбидных и боридных фаз проведена путем анализа температурных зависимостей изобарно-изотермического эсского потенциала (энергии Гиббса) возможных химических реакций [259].

Расчет энергии Гиббса осуществлен по методике, описанной в работе [256]; также использованы расчетные данные, полученные в работах [20, 260, 261].

Для каждого компонента химической реакции:

$$\sum_{i=1}^m a_i \cdot A_i \Leftrightarrow \sum_{j=1}^m b_j \cdot B_j, \quad (4.1)$$

где A_i, B_i – исходные вещества и продукты реакции соответственно;
 a_i, b_i – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции, рассчитывалась энергия Гиббса образования каждого вещества из элементов

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T^0, \quad (4.2)$$

где ΔG_T^0 – стандартное изменение энергии Гиббса, кДж/моль;

ΔH_T – энтальпия образования веществ при температуре T , кДж/моль;

ΔS_T^0 – изменение энтропии, кДж/(моль · К);

T – температура, К.

Исходные данные для расчета этих зависимостей определены из соответствующих справочных изданий [260–262].

По значениям энергии Гиббса отдельных компонентов определен суммарный эффект реакции с учетом коэффициента уравнения:

$$\Delta G_{T(R)}^0 = \sum_{j=1}^m b_j \Delta G_T^0(B_j) - \sum_{i=1}^n a_i \Delta G_T^0(A_i), \quad (4.3)$$

где $\Delta G_{T(R)}^0$ – суммарный изобарно-изотермического еский потенциал реакции;

A_i, B_i – исходные вещества и продукты реакции соответственно;

a_i, b_i – число молей соответственно исходных веществ и продуктов реакции, равные стехиометрическим коэффициентам перед их формулами в уравнении реакции.

Расчет изобарно-изотермического еского потенциала проведен в основном в интервале 300–2000 К с учетом ниже приведенных температур нагрева частицы, которые показали, что при напылении температура не выходит за пределы этого интервала. Отрицательное значение энергии Гиббса указывает на возможность протекания реакции при данной температуре; при положительном же значении этой величины равновесие смещено в сторону исходных компонентов.

Механизм окисления покрытия, состоящего из соединений и интерметаллических фаз, исследован недостаточно. Расчеты проведены для B_4C , TaB и MoB. Согласно термодинамическим данным, стабильность карбидов и боридов ниже, чем окислов [20].

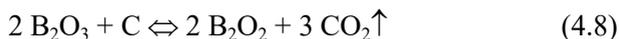
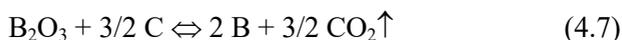
Окисление карбида бора B_4C в виде изобарно-изотермического еского потенциала реакций с участием карбида бора приведен на рис. 4.9. В процессе нагрева частицы в плазменной струе происходит окисление карбида бора с образованием окислов:



Борный ангидрид образовал стеклообразную нелетучую окисную пленку, который защитил частицу от дальнейшего окисления. При достижении температуры порядка 1100 К внутри частицы произошла диссоциация карбида:



При этом образовавшиеся продукты реакции не могут восстанавливать борный ангидрид по реакциям:



это свидетельствует о высоких защитных свойствах образующейся пленки.

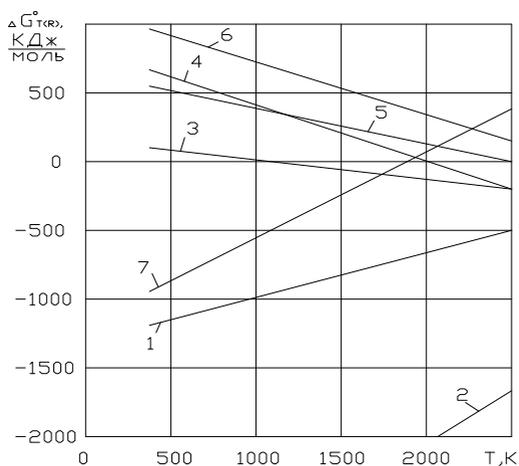


Рис. 4.9. Термодинамическая характеристика поведения борсодержащих компонентов

1. $2 \text{B} + 3/2 \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{B}_2\text{O}_3$
2. $\text{B}_4\text{C} + 4 \text{O}_2 \Leftrightarrow 2 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
3. $\text{B}_4\text{C} \Leftrightarrow 4 \text{B} + \text{C}$
4. $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \Leftrightarrow 2 \text{B} + 3 \text{CO} \uparrow$

5. $\text{B}_2\text{O}_3 + 3/2 \text{C} \Leftrightarrow 2 \text{B} + 3/2 \text{CO}_2 \uparrow$
6. $2 \text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \Leftrightarrow 2 \text{B}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$
7. $3 \text{B}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow 2 \text{B} + 2 \text{B}_2\text{O}_3 \uparrow$

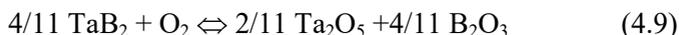
Окисление боридов TaB и MoB Подобно карбидам переходных металлов металлоподобные бориды обладают высокими температурами плавления, высокой твердостью и удовлетворительной окалинностойкостью [260, 261].

Известно, что бориды в термодинамическом отношении менее стабильны, чем соответствующие окислы металла и бора, что обуславливает термодинамическую вероятность взаимодействия боридов с кислородом.

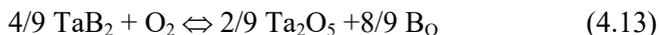
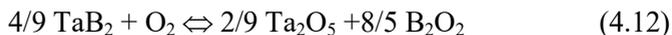
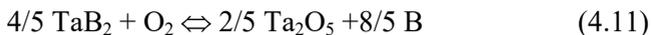
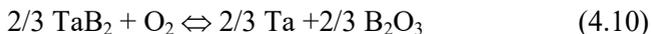
При окислении боридов тантала и молибдена кроме окислов металлов образуется борный ангидрит B_2O_3 и низшие окислы типа BO , B_2O_2 , которые, взаимодействуя при высоких температурах с окислами соответствующих металлов, образуют пленки сложных двойных соединений – пироборатов, усиливающих защитные свойства окисной пленки. Этим и обусловлена высокая окалинностойкость боридов, превосходящая в большинстве случаев окалинностойкость карбидов.

Предварительное рентгеноструктурное исследование порошка Ta–B показало, что наибольшее количество в процентном отношении составляет фаза TaB_2 , поэтому все температурные взаимодействия представлены для данной фазы.

После нагревания порошка TaB_2 (рис. 4.10) произошло его интенсивное окисление с увеличением содержания Ta_2O_5 и также получением борного ангидрида, образовавшего стеклообразную нелетучую окисную пленку, защищающую частицу от дальнейшего окисления:



Кроме того, с повышением температуры TaB окислился с образованием Ta и B_2O_3 а также Ta_2O_5 и B:



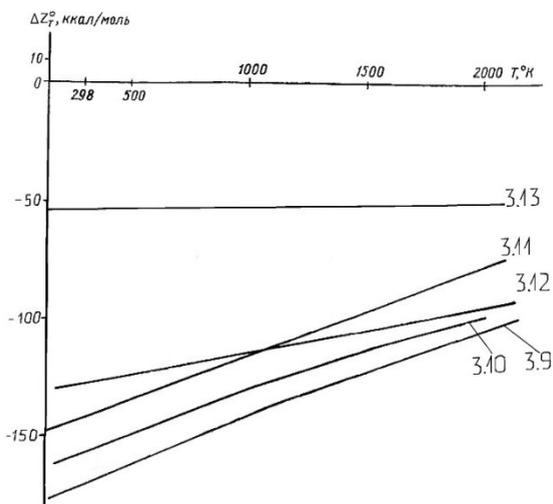


Рис. 4.10. Температурная зависимость изобарно-изотермического еского потенциала взаимодействия борида тантала с кислородом

Термодинамическая возможность взаимодействия борида тантала с кислородом представлена следующим образом: Ta_2O_5 и B_2O_3 , Ta и B_2O_3 , Ta_2O_5 и B_2O_2 , Ta_2O_5 и BO .

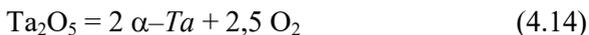
Таким образом, при окислении борида тантала более вероятны реакции, продукты которых содержат фазу B_2O_3 и окислы тантала.

Оксид тантала (V) Ta_2O_5 существует в виде белого порошка, а также в виде двух кристаллических модификаций (α - Ta_2O_5 – ромбическая и β - Ta_2O_5 – тетрагональная), бесцветных, диамагнитных. Температура плавления данного оксида $t_{пл}=1872$ °C, плотность равна $8,2$ – $8,7$ г/см³ [261, 263]. Нерастворим в воде и кислотах (кроме плавиковой).

При очень быстрой закалке от высоких температур получают d - Ta_2O_5 модификацию оксида (близкую к b -форме) гексагональной сингонии.

При увеличении содержания кислорода в тантале происходит резкое повышение прочностных свойств и сильное снижение пластичности и коррозионной стойкости. Выделить кислород из тантала можно путем нагревания в вакууме (выше 2200 °C).

При температуре от 1273 до 1773 К и давлении (1 атм.) 105 Па Ta_2O_5 может разлагаться следующим образом [264]:



При нагревании порошка MoB с повышением температуры до 2000 °С происходит переход части α -MoB в β -MoB.

Продуктами окисления оставшегося борида молибдена являются окислы металла и борный ангидрид (рис. 4.11). В данном случае окислы связываются при кристаллизации борным ангидридом в аморфную пленку, и защитные свойства борных покрытий более высокие, чем карбидов [20, 260].

Вместе с тем оставшийся MoB превращается в Mo или окисляется до MoO_3 следующим образом:

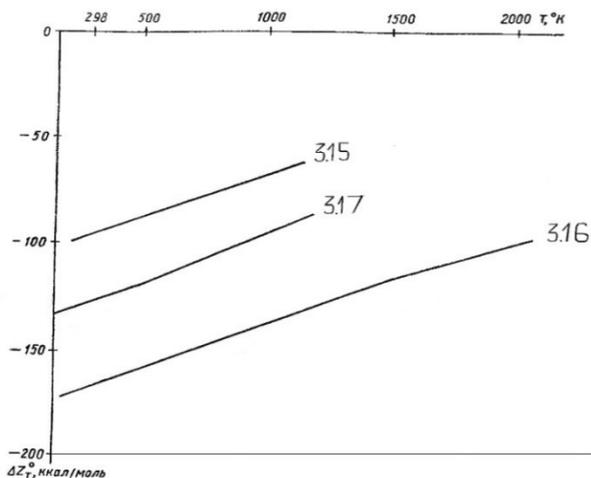
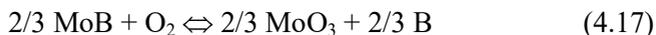
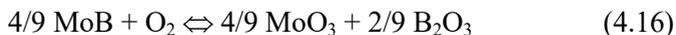
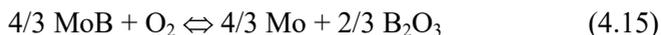
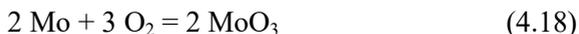


Рис. 4.11. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала взаимодействия борида молибдена с кислородом

Оксид молибдена (VI) MoO_3 – белое с зеленоватым оттенком мягкое кристаллическое вещество со слоистой структурой, который может быть получен при нагревании молибдена на воздухе при 600°C .



Оксид молибдена (IV) MoO_2 – серый аморфный порошок или фиолетовкоричневые кристаллы, устойчивые на воздухе. При температуре от 1273 до 1773 K и давлении (1 атм.) 105 Па может разлагаться [264]:



Теоретические данные были подтверждены экспериментально методом рентгеноструктурного анализа.

Для изучения реальных процессов, происходящих с легирующими компонентами, проводилась серия специальных экспериментов. После отсева их порциями пропускали через струю плазматрона ПП–23. Распыление проводили в воду, при расстоянии поверхности воды до среза сопла плазматрона порядка 150 см .

На рис. 4.12 представлены рентгенограммы исходных и пропущенных через плазменную струю V_4C .

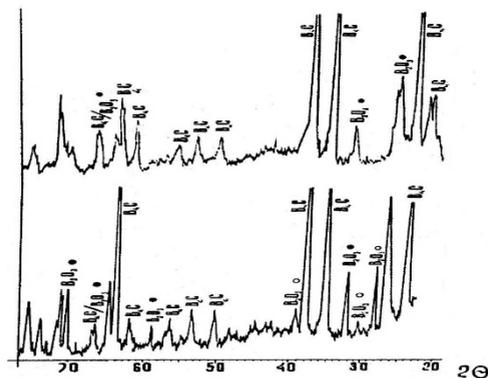


Рис. 4.12. Дифрактограммы порошка V_4C :
вверху – в состоянии поставки, внизу – после прохождения через струю плазмы

Как видно из рис. 4.12, исходный порошок карбида бора содержит некоторое количество окислов B_2O_3 с гексагональной решеткой. После прохождения через струю плазмы появляется B_2O_3 с кубической решеткой. Анализ приведенных данных показал, что в плазменной струе произошло одновременное окисление обоих компонентов карбида: углерода – с образованием газообразного окисла, бора – с образованием борного ангидрида, имеющего в разогретом состоянии стеклообразную консистенцию и выполняющего защитную функцию. При этом процесс окисления частицы замедлился. Внутри частицы могут происходить процессы разложения карбида на бор и углерод. Следует учитывать, что указанные процессы протекали только частично вследствие малого времени нахождения частицы в плазменной струе. При столкновении частицы с основой возможен разрыв пластичной окисной пленки, которая при оплавлении покрытия всплывает на поверхность.

Таблица 4.7. Изменение фазового состава порошков MoB и TaB после распыления в воду

Фаза	Порошок в состоянии поставки	После распыления в воду
MoB		
Mo ₂ B	52,4	31,5
α-MoB	17,8	14,0
β-MoB	16,3	20,7
Mo ₂ B ₅	1,1	12,8
MoO ₃	5,6	19,7
Нераспознанные линии	6,8	1,2
TaB		
Ta ₂ B	8,6	34,0
TaB ₂	54,9	4,8
γ-TaB	3,5	6,4
Ta ₃ B ₄	15,2	5,8
Ta	0,7	3,3
B ₃	3,5	18,2
β-Ta ₂ O ₅	9,8	10,1
TaC	2,6	4,2
B ₄	0,9	7,2
Нераспознанные линии	0,2	6,1

Из данных табл. 4.7 следует, что MoB окисляется незначительно, разлагаясь в точном соответствии с расчетными данными в низшие бориды, обладающие высокими физико-механическими свойствами. MoO₃ в покрытии раскисляется В и Si из материала покрытия и после оплавления не обнаружен.

В исходном порошке TaB обнаружено значительное количество продуктов разложения. TaB после нагрева в струе окисляется незначительно.

Таким образом, проведенные численные оценки процессов нагрева частиц порошков, возможных химических превращений, а также экспериментальные данные доказали возможность сохранения карбидных и боридных частиц при нагреве.

Проведенные оценки нуждаются в экспериментальном подтверждении.

4.5. Исследование влияния параметров лазерной обработки и легирования на микротвердость и микроструктуру износостойких покрытий

Основным фактором, влияющим на формирование обработанного лазерным излучением слоя, являются высокая скорость нагрева поверхностного слоя (105–107 К/сек), обусловленная большой плотностью энергии и скоростью охлаждения, достигаемыми за счет теплоотвода в массу основы. Высокие скорости нагрева приводят к значительному сдвигу точек фазовых превращений, имеющих диффузионную природу. Большие скорости охлаждения расплавленной лазерным излучением зоны приводит к неполному протеканию диффузионных процессов, образованию большого числа зародышей различных фаз и формированию поэтому мелкозернистой и неравновесной структуры [64].

Сказанное выше относится и к формированию структуры оплавленных лазерным излучением самофлюсующихся покрытий. На рис. 4.13 представлена микроструктура покрытий из сплава ПР–Х4Г2Р4С2Ф после плазменного напыления и оплавления газопламенной горелкой и лазером [19, 20, 30, 266].

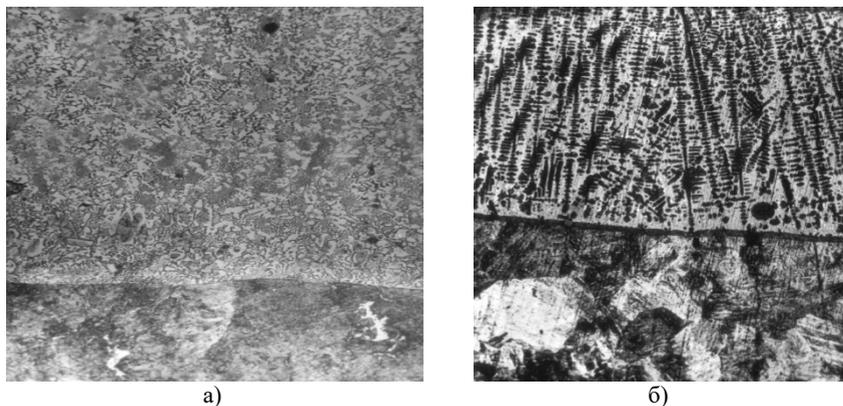


Рис. 4.13. Микроструктура покрытия из сплава ПР–Х4Г2Р4С2Ф после плазменного напыления и оплавления без легирования
a – оплавление газопламенной горелкой ($\times 400$);
б – оплавление лазером при скорости луча $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 400$)

Четко прослеживается разница микроструктур. В первом случае (рис. 4.13, *a*) произошел объемный разогрев детали, при котором покрытие находилось в расплавленном состоянии достаточно долго 5–10 с. За это время произошли кристаллизация покрытия и полное его остывание. Образовалась глобулярная структура, основу которой составили зерна твердого раствора на основе железа. На данном фоне отчетливо различимы выделения карбидоборидной фазы, между которыми расположены эвтектические колонии, Fe–Fe₂B и Fe–FeB.

Лазерное оплавление (рис. 4.13, *б*) привело к образованию метастабильной структуры, армированной дендритами первого, второго и третьего порядка, состоявших из легированного α -железа и γ -железа. Между осями дендритов образовалась тонкодисперсная эвтектика.

На сегодняшний день для лазерного оплавления разработано и используется большое многообразие поглощающих покрытий: фосфатные, хромовые, коллоидные растворы, графит, различные краски, оксиды металлов, силикаты и пр. [41]. С целью осуществления варьирования физико-механическими и эксплуатационными свойствами получаемых покрытий было предложено вместо погло-

шающих покрытий использовать легирующие обмазки, выбор и обоснование состава которых приведен ранее в данной главе.

Влияние параметров лазерной обработки на структуру плазменных покрытий. Кроме способа оплавления на морфологию покрытия значительное влияние оказывают режимы лазерного оплавления.

Сплавы системы Fe–Cr–B–Si обладают структурной чувствительностью к энергетическому воздействию и легирующим добавкам. Лазерное модифицирование позволяет точно дозировать подвод энергии и легирующих веществ, а характер получаемой структуры определяет качество упрочненного слоя. Дополнительное введение в сплав боридов и карбидов помогает не только в значительной степени повысить эксплуатационные характеристики, но и варьировать физико-механическими свойствами получаемых покрытий [267].

Наличие во всех покрытиях железной матрицы обусловило одинаковые закономерности влияния режимов лазерной обработки на характер формирования структуры для всех видов композиций.

Рассмотрим влияние скорости движения луча лазера относительно детали (скорости луча лазера) на структуру покрытий после плазменного напыления. Скорость варьировалась в диапазоне: $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с с коэффициентом перекрытия $k_1 = 0,8$ при плотности мощности $q = 1,01 \cdot 10^9$ Вт/м² [200, 204].

На рис. 4.14 показаны структуры оплавленных лазером покрытий без легирования при различных скоростях луча лазера.

Получено два типа микроструктуры: при скоростях V_1 и V_2 – дендритные с осями первого и второго порядков, а с увеличением скоростей движения луча лазера до V_4 и V_5 – пересыщенные квазиэвтектические.

Наименьшая скорость луча лазера V_1 привела к тому, что покрытие находилось в условиях лазерного нагрева достаточно долго и скорости кристаллизации карбидных и боридных фаз, α -твердого раствора железа выравнились. Покрытие полностью проплавилось с образованием литой структуры с осями дендритов первого, второго и третьего порядков (рис. 4.14, а). С повышением скорости луча лазера и уменьшением времени нахождения в расплаве дендритная структура измельчилась (рис. 4.14, б). Дальнейшее повышение ско-

рости луча лазера уменьшила время кристаллизации покрытий, карбидоборидная фаза выделилась в виде квазиэвтектики (рис. 4.14, *б*), которая с увеличением скорости до V_5 измельчилась (рис. 4.14, *г*). Данная тенденция справедлива как для покрытий без обмазок, так и легированных TaB, MoB и B_4C .

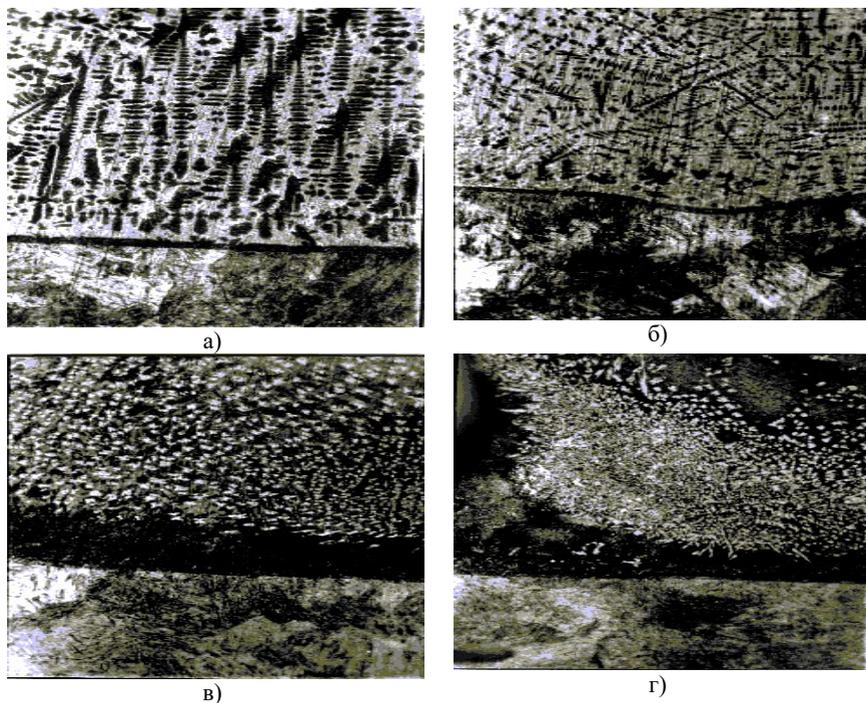


Рис. 4.14. Микроструктура покрытий, полученных оплавлением плазменных покрытий из порошка ПР-Х4Г2Р4С2Ф, без легирования при различных скоростях луча лазера
а – $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 400$); *б* – $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 400$);
в – $V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 400$); *г* – $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 400$)

Варьирование скоростями луча лазера при легировании покрытия B_4C , привело к таким изменениям структуры, как: V_1 – литая равновесная, V_2 – дендритная. С повышением скорости до V_4 – пересыщенная боридная и карбидоборидная структура, которая при V_5 измельчилась.

Увеличение скорости луча лазера, повлияло на структуру покрытия легированного ТаВ следующим образом: V_1 – отмечена литая равновесная структура с отдельными вкраплениями дендритов твердого раствора, V_2 – дендритная, которая с увеличением скорости до V_4 измельчилась и при V_5 образовалась пересыщенная боридная структура. С повышением скорости лазерного луча уменьшилось время, проплавления покрытия. Вследствие этого образовался пересыщенный раствор, из которого при остывании покрытия выпали бориды.

В покрытии, легированном МоВ, при V_1 образовалась крупная дендритная структура, которая с повышением скорости лазерного луча измельчилась. Самая мелкая дендритная структура наблюдалась тогда, когда скорость лазерного луча достигла V_2 . Наличие дендритного каркаса в структуре покрытий, по-видимому, должно способствовать повышению их износостойкости.

Легирование ТаВ, МоВ и В₄С фактически не изменило картину биметаллического покрытия. Это говорит о том, что дополнительное введение обмазок, по-видимому, легирует твердый раствор на основе железа и в меньшей степени влияет на количество карбидоборидной фазы.

Микротвердость плазменных покрытий на основе железа после лазерного легирования В покрытиях без легирования (табл. 4.8), с увеличением скорости луча лазера микротвердость возросла и достигла наивысших значений на максимальной скорости, что объясняется последовательным изменением микроструктуры от равновесной до пересыщенной карбидоборидной (рис. 4.14, *a–e*). Минимальные значения микротвердости наблюдались у покрытий после оплавления горелкой. Это связано с тем, что структура данного покрытия равновесная глобулярная (рис. 4.14, *a*) [200, 218, 250].

Таблица 4.8. Микротвердость плазменного покрытия, оплавленного без легирования

Виды и режимы оплавления	Оплавление горелкой	Оплавление лазером			
		$V_1=0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1=1 \cdot 10^{-3}$ м $k_1=0,8$	$V_2=1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1=1 \cdot 10^{-3}$ м $k_1=0,8$	$V_4=3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1=1 \cdot 10^{-3}$ м $k_1=0,8$	$V_5=5 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1=1 \cdot 10^{-3}$ м $k_1=0,8$
Микротвердость, Нц, ГПа	7,5	9,39	10,5	10,8	11,2

Рассмотрим теперь комплексное влияние легирующих веществ и скорости луча лазера на микротвердость покрытий после оплавления. Для этого проанализируем графики изменения микротвердости при варьировании скорости луча лазера (рис. 4.15).

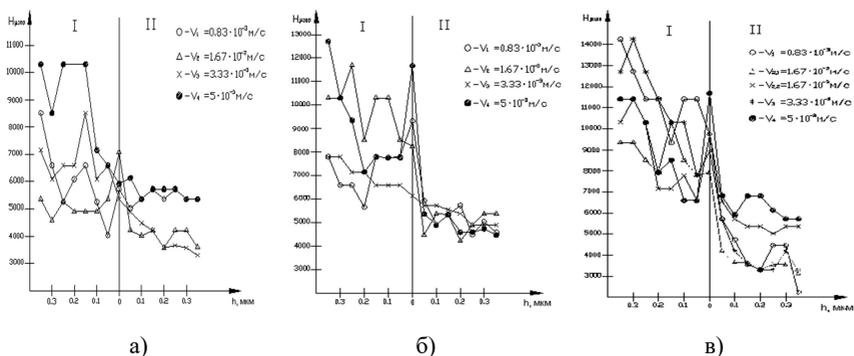


Рис. 4.15. Микротвердость покрытий I и основы II, оплавленных при $N = 800$ Вт и $d = 3,0 \times 10^{-3}$ м, с различными скоростями перемещения луча лазера легированных: MoV (а); TaV (б); V_4C (в)

В покрытиях, легированных MoV с увеличением скорости луча лазера возросла микротвердость и достигла максимума при $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с – 10,3 ГПа. Ее значения колебались от 5,7 до 10,3 ГПа. Большой разброс микротвердости говорит о гетерогенности структуры. С увеличением скорости движения лазерного луча до $V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с распределение микротвердости более равномерно и составило 6,1–8,5 ГПа. Мелкие дендриты насквозь пронизали всю поверхность покрытия, можно предположить, что такая структура обеспечила повышение износостойкости.

В покрытиях, легированных TaV, тенденция изменения микротвердости сохранилась и достигла своего максимума – 17,2 ГПа при V_5 . В то же время, при данной скорости отмечен сильный разброс микротвердости 7,15–12,72 ГПа. Это говорит о неравномерности распределения легирующих элементов по площади покрытия. При скорости $V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с, наблюдается дендритная структура с более равномерным распределением микротвердости 6,6–7,2 ГПа.

Для покрытий, легированных V_4C , наибольшая микротвердость – 14,26 ГПа достигается на скорости $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с и колеблется

от 9,74 до 14,26 ГПа. При данной скорости карбиды имеют форму игл, пронизывающих все покрытие.

Оптимальной для этого вида покрытий является скорость $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$ м/с, при которой наблюдается не очень большой разброс микротвердости 6,57–9,34 ГПа, микроструктура – мелкие дендриты. Для всех образцов с увеличением скорости луча лазера, то есть с уменьшением энерговклада лазерного излучения, закономерно снижается глубина зоны расплава и одновременно растет ее микротвердость. Последнее может быть связано с увеличением концентрации легирующих веществ из обмазок, (соответственно ТаВ, МоВ или В₄С) в зоне расплава вследствие уменьшения ее объема. Кроме того, росту микротвердости способствует неполная диссоциация тугоплавкой фазы при больших скоростях обработки. В результате в зоне расплава появляются отдельные конгломераты в виде включений твердого сплава с матричной структурой, количество которых увеличивается с ростом скорости движения детали относительно луча лазера. Из всего выше перечисленного следует, что введение легирующих компонентов не повлияло на характер микроструктуры, а изменило только фазовый состав и физико-механические характеристики получаемых покрытий [173, 200, 204].

Влияние параметров лазерной обработки на микроструктуру и микротвердость клеевых покрытий изучено на режимах, примененных для оплавления плазменных покрытий.

Клеевые покрытия Установлена одинаковая тенденция изменения микроструктуры у всех клеевых покрытий, оплавленных лучом лазера. С ростом скорости луча лазера она изменяется от литой равновесной до мелкой квазиэвтектической как для покрытий без легирования, так и легированных ТаВ, МоВ и В₄С.

На рис. 4.16 показаны структуры оплавленных лазером клеевых покрытий, легированных В₄С [145, 192].

Рост скорости луча лазера вызвал следующие изменения микроструктуры: литая равновесная, дендритная, пересыщенная боридная и карбидоборидная. С увеличением скорости луча лазера уменьшилось время, в течение которого произошло оплавление покрытия. Вследствие этого образуется пересыщенный твердый раствор, из которого при остывании покрытия выпадают бориды и карбиды в виде квазиэвтектики.

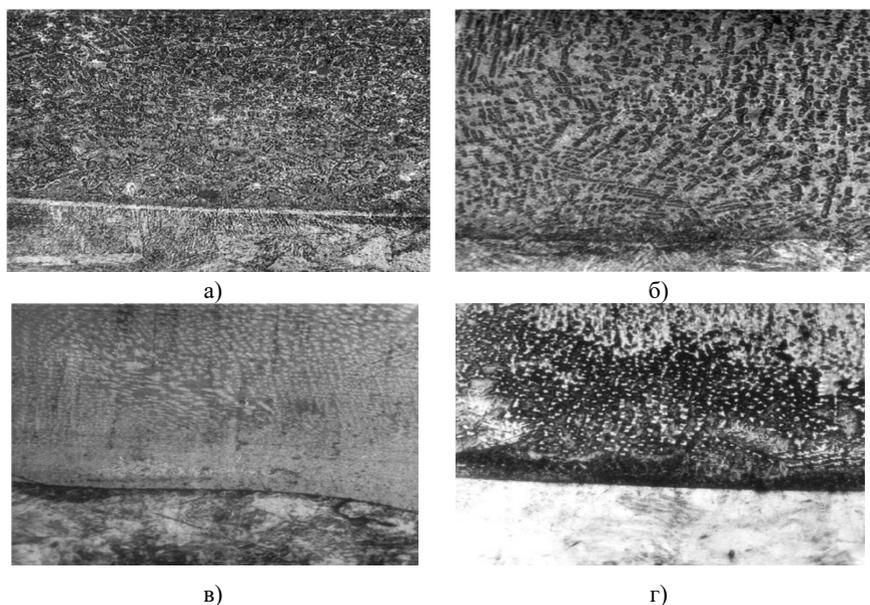


Рис. 4.16. Микроструктура покрытий, полученных оплавлением клевого покрытия из порошка ПР-Х4Г2Р4С2Ф, легированного В4С при различных скоростях луча лазера:
 $a - V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($\times 400$); $b - V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($\times 400$),
 $v - V_4 = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($\times 400$); $z - V_5 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ ($\times 400$)

При скорости луча лазера $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ (рис. 4.16, *a*) образовалась литая равновесная ячеистая структура с вкраплениями дендритов. Это свидетельствует о достаточно долгом пребывании покрытия в зоне лазерного облучения, приведшем к перераспределению элементов.

Увеличение скорости до $V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ (рис. 4.16, *б*) привело к появлению дендритов 1-го и 2-го порядка, ориентированных под углом 45° в направлении теплоотвода.

Дальнейший рост скорости луча лазера до V_4 (рис. 4.16, *в*) привел к образованию пересыщенного твердого раствора, из которого выделились мелкодисперсные бориды и карбиды неправильной формы.

Увеличение скорости луча лазера до V_5 (рис. 4.16, *г*) сократило время проплавления покрытия, вследствие чего из твердого раствора образовалась мелкодисперсная структура, состоящая из мелких

карбидов и боридов. Более темная переходная зона говорит о недостаточном проплавлении покрытия с основой.

Для клеевых покрытий, оплавленных лазером, характерна та же тенденция изменения микротвердости, что и у плазменных, – с повышением скорости луча лазера она возросла и достигла максимальных значений при $V_5 = 5 \times 10^{-3}$ м/с (табл. 4.9) [218].

Таблица 4.9. Микротвердость клеевых покрытий без легирования после оплавления лучом лазера

Режимы оплавления лазером	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м $k_1 = 0,8$	$V_2 = 1,66 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м $k_1 = 0,8$	$V_3 = 3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м $k_1 = 0,8$	$V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м $k_1 = 0,8$
Микро- твердость H_{μ} , ГПа	7,65	7,8	8,1	8,5

Микротвердость оплавленных лазером клеевых покрытий без легирования несколько ниже, чем аналогичных плазменных покрытий, по-видимому, из-за попадания индентора в поры.

Также как и в покрытиях, после плазменного напыления введение легирующих компонентов не влияет на характер микроструктуры, а изменяет только фазовый состав и физико-механические характеристики получаемых покрытий.

4.6. Исследование влияния параметров лазерной обработки на структуру и химический состав получаемых покрытий

Как уже указывалось выше, самофлюсующийся сплав представляет собой многокомпонентную систему, чувствительную к условиям нагрева. Введение легирующих добавок еще более усложняет проведение структурных исследований. Анализ микроструктуры позволил провести лишь качественную оценку состояния покрытий в зависимости от режимов лазерной обработки и вида легирующих добавок. Количественные изменения структуры были проведены с помощью микрорентгеноспектрального анализа [47, 268].

Анализируя диаграмму состояния сплава Fe–Cr–B–Si предположительно делаем вывод о том, что напыленный и оплавленный слой

представлен борокарбидами типа $(Cr, Fe)_{23}(C, V)_6$, которые равномерно распределены в матрице из мелкозернистой эвтектики, состоящей из твердого раствора углерода, кремния и хрома в железе.

При исследовании влияния параметров лазерной обработки на микроструктуру покрытий точечным микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) изучено два режима оплавления покрытий лучом лазера: (I) $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, и $k_1 = 0,8$ и (II) $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, и $k_1 = 0,8$ (табл. 4.10).

Рассмотрим теперь влияние скорости луча лазера на структуру и химический состав получаемых покрытий.

При использовании режима 1 $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, и $k_1 = 0,8$ преобладающая структура – мелкие дендриты, ориентированные в направлении теплоотвода (рис. 4.17, а). При втором режиме структура представила собой пересыщенный твердый раствор с вкраплениями карбидов и боридов (рис. 4.17, б).

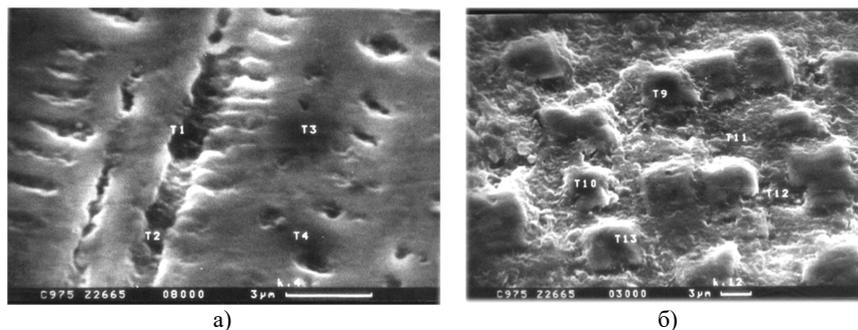


Рис. 4.17. Микроструктура покрытий, полученных оплавлением порошка ПР-Х4Г2Р4С2Ф, легированного V_4C :
 а – $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 8000$); б – $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с ($\times 3000$)

Измерения проведены по телу дендрита и в междендритном пространстве.

Таблица 4.10. Анализ структурных составляющих покрытия

Элемент		Cr	Si	Mn	V	Fe
образцы	точки	%	%	%	%	%
Область дендритов Образец № 1	1	3,28	1,01	1,77	1,05	основа
	2	3,18	1,38	1,97	0,90	основа
	3	3,99	0,82	1,50	0,99	основа
	4	3,82	0,57	1,50	0,91	основа
	5	2,95	1,00	1,81	0,91	основа
	6	2,46	0,79	1,30	0,45	основа
	7	8,15	0,40	1,17	0,76	основа
	8	3,81	0,68	1,39	0,58	основа
Область карбидов Образец № 2	9	5,18	0,37	1,56	1,27	основа
	10	5,14	0,50	1,67	0,89	основа
	11	3,42	0,57	1,97	1,12	основа
	12	4,12	0,52	1,42	0,60	основа
	13	5,71	0,81	1,35	0,83	основа
	14	5,63	0,29	1,21	0,80	основа
	15	4,48	0,46	1,22	0,57	основа
	16	3,04	0,87	1,84	0,85	основа
	17	5,02	0,43	1,05	0,79	основа
	18	4,11	1,23	1,86	0,77	основа
	19	5,48	0,82	1,17	0,83	основа

Из данных табл. 4.10 следует, что дендриты обогащены хромом. Дендриты первого порядка (рис. 4.17, а), закристаллизовались в первую очередь и максимально обогащены хромом 3,18–3,98 %. Дендриты второго порядка менее обогащены легирующими веществами, в частности, хромом 3,28 %. Микротвердость дендритов составила 9,5–10,1 ГПа. В междендритной области количество V и Cr свидетельствовала о смеси фаз, в том числе, боридов и карбидов хрома и ванадия; причем хрома, кремния, марганца и ванадия несколько меньше, чем в дендритной. Микротвердость в данном случае уменьшилась до 6,8 ГПа. С приближением к основе наблюдалось некоторое снижение хрома в дендритах с 3,18–3,28 % до 2,46–2,95 % а также Si с 1,01–1,38 % до 0,79–1,00 %, что и уменьшает микротвердость до 8,4–8,9 ГПа. В точке Т7 (дендрит) наблюдался резкий скачок содержания Cr до 8,15 % и уменьшение кремния до 0,40 %. Это, по-видимому, говорит об образовании карбида хрома Cr_7C_3 . Микротвердость основы колебалась незначительно от 3,9 до 4,3 ГПа.

При повышенной скорости сканирования лучом лазера, режим (II) $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, и $k_1 = 0,8$ (рис. 4.17, б) в структуре наблюдались избыточные выделения боридов и карбидов размером $\sim 5\text{--}8$ мкм.

В пересыщенной карбидоборидной фазе (рис. 4.17, б) наблюдалось резкое, в 1,5 раза повышение содержания хрома и снижение в $\sim 2,5\text{--}2,7$ раза кремния. Микротвердость данной фазы возросла до 11,04–15,45 ГПа. В твердом растворе содержание хрома ниже и составила 3,04–4,12 %, а содержание кремния также снизилось до 0,87–1,23 %, что и привело к уменьшению микротвердости до 6,77–7,95 ГПа. Микротвердость в переходной зоне между покрытием и основой составила 5,84–6,13. Микротвердость основы – 4,12 ГПа [109].

Параметры лазерной обработки сыграли существенную роль в изменении микроструктуры, микротвердости и химического состава получаемых покрытий. С увеличением скорости луча лазера, структура из дендритной превратилась в пересыщенную, с выделениями карбидов и боридов. При этом в покрытии повышается содержание хрома и снижается кремния. Микротвердость покрытий при этом увеличилась.

4.7. Влияния режимов лазерной обработки на фазовый состав покрытий

Свойства зоны легирования зависят от концентрации легирующих элементов и получения фаз различной степени стабильности и дисперсности, образующихся в процессе охлаждения. Режимы лазерного облучения: плотность мощности излучения, его диаметр и коэффициент перекрытия, а также концентрация легирующих компонентов в обмазке определяют строение и состав зоны термического влияния.

Результаты определения фазового состава исходного порошка для напыления под последующее лазерное легирование покрытий в зависимости от режимов лазерной обработки и состава легирующих обмазок приведены в табл. 4.11–4.15. В случае лазерного легирования скорость луча лазера, его диаметр и коэффициент перекрытия были взяты на максимальном и минимальном уровне. Соответственно: $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м, $d_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ м, $k_1 = 0,8$, $k_2 = 1,2$ [127].

Таблица 4.11. Порошок в состоянии поставки

Фазы	Количество легирующих элементов, %
α -Fe	39,1
γ -Fe	6,7
Бориды Fe	23,5
Карбид Fe	9,8
Карбиды V, Cr, B ₄ C	9,5
Бориды	11,3

Таблица 4.12. Состав фаз в зависимости от режимов обработки для оплавленных горелкой и лазером плазменных покрытий без легирования (при $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, $k_1 = 0,8$)

Фазы	Режимы обработки			Напыленное и оплавленное горелкой покрытие
	Оплавленные лазером плазменные покрытия			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$	$V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$	$V_3 = 5 \cdot 10^{-3}$	
α -Fe	30,3	30,6	35,1	21,5
γ -Fe	25,9	25,1	20,7	6,1
Бориды Fe	13,9	14,9	15,0	16,8
Карбид Fe	7,1	7,5	7,6	10,4
Карбиды V, Cr, B ₄ C	13,7	14,5	15,6	27,0
Бориды Cr	7,6	8,0	7,0	16,7
H, GPa	9,39	10,5	11,21	10,15

Таблица 4.13. Состав фаз после нанесения плазменных покрытий и лазерного легирования TaB

Фазы	Режимы обработки			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$
α -Fe	8,9	3,7	3,2	14,1
γ -Fe	1,2	0,9	2,8	5,9
Борид Ta	7,3	3,2	3,2	9,6
Бориды Fe	18,7	26,5	25,0	19,3
Ta	18,5	19,7	18,0	17,0
Карбид Fe	9,8	7,8	7,5	8,3
Карбиды V, Cr, B ₄ C	9,4	5,0	5,7	9,2
Бориды Cr	26,0	33,3	34,3	16,6
H, MПа	11,4	11,7	10,5	11,4

Фазы	Режимы обработки			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$
α -Fe	7,6	13,8	15,5	8,8
γ -Fe	3,9	3,2	5,6	6,1
Борид Ta	5,6	10,3	7,0	5,8
Бориды Fe	14,7	17,6	15,0	17,3
Ta	12,8	12,6	11,2	13,0
Карбид Fe	6,7	10,7	13,1	10,8
Карбиды V, Cr, B ₄ C	33,3	16,3	18,1	24,0
Бориды Cr	15,5	15,4	14,6	14,2
H, МПа	10,1	10,9	10,5	12,0

Таблица 4.14. Состав фаз после нанесения плазменных покрытий и лазерного легирования MoB

Фазы	Режимы обработки			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$
α -Fe	12,6	24,8	15,8	19,7
γ -Fe	10,5	7,9	18,7	4,4
Борид Mo	7,9	8,0	9,1	6,4
1	2	3	4	5
Бориды Fe	17,1	16,0	15,7	19,0
Mo	13,7	8,6	5,7	10,0
Карбид Fe	8,6	7,6	7,6	7,8
Карбиды V, Cr, B ₄ C	16,7	17,9	20,3	18,5
Бориды Cr	11,7	7,6	7,2	14,2
H, МПа	11,7	11,9	11,2	11,5
Фазы	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$
α -Fe	2,8	17,5	18,8	26,3
γ -Fe	2,5	5,2	10,5	4,2
Борид Mo	9,0	9,2	7,6	8,7
Бориды Fe	22,5	17,3	15,7	21,7
Mo	14,7	11,6	8,8	8,3
Карбид Fe	12,9	8,1	8,8	7,2
Карбиды V, Cr, B ₄ C	17,2	17,2	22,7	19,4
Бориды Cr	8,6	12,6	6,5	3,2
H, МПа	11,9	11,1	11,8	12,2

Таблица 4.15. Состав фаз после нанесения плазменных покрытий и лазерного легирования В₄С

Фазы	Режимы обработки			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$
α-Fe	24,7	25,7	28,2	35,2
γ-Fe	2,6	5,0	6,2	2,6
Бориды Fe	29,5	29,1	27,1	27,1
Карбид Fe	11,5	13,0	8,5	11,6
Карбиды V, Cr, В ₄ С	23,3	21,9	22,1	19,3
Бориды Cr	8,4	3,7	8,1	4,2
Н, GPa	12,2	12,4	12,1	12,1
Фазы	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$
α-Fe	24,2	30,6	24,2	24,6
γ-Fe	6,4	2,5	4,1	4,7
Бориды Fe	28,6	27,9	22,3	25,1
Карбид Fe	8,4	10,1	9,0	9,7
Карбиды V, Cr, В ₄ С	25,8	23,3	23,6	26,3
Бориды Cr	6,3	6,7	14,0	12,6
Н, GPa	11,4	11,8	11,9	12,9

Исходный состав порошка α-железа 39,1 %, γ-железа 6,7 %, карбидоборидной фазы 54,1 %. Оплавление плазменных покрытий газовой горелкой привело к резкому уменьшению количества α-железа 21,5 %, увеличению карбидоборидной фазы 70,9 % и практически не влияет на количество γ-железа – 6,1 %.

При оплавлении покрытий без легирования рост скорости с $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с до $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с при плотности мощности $q = 1,01 \cdot 10^9$ Вт/м² привел к увеличению количества α-железа с 30,3 до 35,1 % и уменьшению γ-железа с 25,9 до 20,7 % и увеличению упрочняющей фазы с 42,3 до 45,2 %.

Легирование покрытий TaV, В₄С и MoV не привело к установлению четкой корреляционной зависимости между скоростью и количеством α- и γ-железа. Количество упрочняющей фазы с увеличением плотности мощности и скорости возросло с 79 до 83,7 % в первом случае, и с 62,2 до 73,6 % во втором, с 65,1 до 74,8 % в третьем случае.

В покрытиях после лазерного легирования MoB рост плотности мощности и скорости луча лазера с $0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с до $2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с привел к увеличению количества α -железа в 1,3–2 раза. Количество γ -железа уменьшилось в данном случае в 4,2 раза.

Сильная легированность порошка, по всей вероятности, и привела к выявлению определенных зависимостей.

С увеличением скорости луча лазера возросла микротвердость. Она увеличилась с уменьшением диаметра луча и максимальна при наиболее «жестких» режимах. С увеличением диаметра луча вследствие его расфокусировки микротвердость снизилась. При коэффициенте перекрытия 0,8 произошло уменьшение микротвердости из-за узкой зоны отпуска, образовавшейся при наложении дорожек друг на друга.

Для проведения эксперимента использован план $N = 23$ для трех качественных факторов (скорость луча лазера, диаметр луча, коэффициент перекрытия). Режимы оплавления, математический аппарат и методика достаточно полно представлены ранее [269].

Результаты планируемого эксперимента обработаны на ПЭВМ. Полученные уравнения регрессии приведены в табл. 4.16–4.18. В качестве входных параметров использовали:

X_1 – скорость луча лазера $0,83 \cdot 10^{-3}$ – $2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с;

X_2 – диаметр луча лазера $1 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ м;

X_3 – коэффициент перекрытия лазерных дорожек 0,8–1,2.

В качестве выходных параметров – служили фазовый состав покрытий и их микротвердость.

Таблица 4.16. Зависимость фазового состава покрытия от режимов лазерного легирования TaB

Фаза	Уравнения регрессии	Количество вещества
Fe	$Y_1 = 16,108 - 0,158X_1 + 2,358X_2 - 2,991X_1X_2$	10,92–15,32
Бориды Ta	$Y_2 = 7,225 + 0,646X_1 - 0,588X_2 - 1,838X_1X_2$	5,33–5,45
Бориды Fe	$Y_3 = 19,229 + 0,788X_1 - 3,038X_3 - 1,813X_1X_2 + 1,454 X_1X_2X_3$	16,62–21,84
Ta	$Y_4 = 15,333 - 2,875X_3 + 0,467X_1X_2X_3$	12,93–18,68
Fe ₃ C	$Y_5 = 9,746 + 1,054X_2 + 1,404X_2X_3$	10,09–12,20
Карбиды Cr, V	$Y_6 = 22,476 - 2,958X_1 - 1,358X_2 + 5,575X_1X_2$	23,74–32,37
Бориды Cr	$Y_7 = 14,9 - 1,5X_1 - 1,483X_2 + 0,067X_1X_2$	11,98–17,95
H _ц , ГПа	$Y_M = 11,1 + 0,44X_1 - 0,19X_3 + 0,163X_1X_2 + 0,175X_1X_3 + 0,34X_2X_3$	11,52–12,03

Таблица 4.17. Зависимость фазового состава покрытия от режимов лазерного легирования MoB

Фаза	Уравнения регрессии	Количество вещества
Fe	$Y_1 = 24,642 + 4,809X_2 - 1,341X_1X_2$	18,49–28,11
MoB	$Y_2 = 8,642 + 0,438X_1 - 0,354X_2 + 0,396X_1X_2$	8,95–9,12
Бориды Fe	$Y_3 = 18,121 + 0,396X_1 + 1,129X_3 + 1,971X_1X_2 - 0,529X_2X_3 + 0,846X_1X_2X_3$	17,19–21,93
Mo	$Y_4 = 11,091 - 1,908X_2 + 0,575X_1X_2$	9,76–13,57
Fe ₃ C	$Y_5 = 8,0483 - 0,883X_1 - 0,658X_2 + 0,683X_3 + 0,558X_1X_2 - 0,365X_1X_3 - 0,592X_2X_3$	6,94 – 7,08
Карбиды Cr, V	$Y_6 = 18,925 - 0,858X_1 + 1,383X_2 + 0,642X_3 - 0,75X_1X_2$	16,97–19,34
Бориды Cr	$Y_7 = 7,825 - 2,542X_2 - 2,071X_1X_2$	3,21–8,29
<i>H_μ</i> , ГПа	$Y_M = 11,7 + 0,09X_3 + 0,16X_1X_2 - 0,11X_1X_3 + 0,24X_2X_3 + 0,14X_1X_2X_3$	11,94–12,22

Таблица 4.18. Зависимость фазового состава от параметров лазерного легирования В₄С

Фаза	Уравнения регрессии	Количество вещества
Fe	$Y_1 = 30,067 + 1,325X_1 - 1,133X_2$	29,88–30,26
Бориды Fe	$Y_3 = 26,05 - 2,317X_2$	23,73–28,37
Карбиды Fe	$Y_5 = 9,125 + 0,821X_1 + 0,041X_2$	8,26–9,99
Карбиды V, Cr, В ₄ С	$Y_6 = 23,142 - 1,1X_1 - 0,517X_2 + 1,133X_3 - 0,492X_1X_3 + 1,008X_2X_3 + 0,483X_1X_2X_3$	23,64–23,66
Бориды Cr	$Y_7 = 10,092 - 1,235X_1 - 3,341X_2 + 0,767X_1X_2$	6,28 –15,44
<i>H_μ</i> , ГПа	$Y_M = 12,225 + 0,275X_2 - 0,225X_3 + 0,275X_1X_3 + 0,225X_1X_2X_3$	12,23–2,78

Результаты фазового анализа показывают, что в поверхностном слое как в покрытиях без легирования, так и после лазерного легирования ТаВ, МоВ и В₄С при скоростях луча лазера $0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с и $3,33 \cdot 10^{-3}$ м/с образовалась мелкодисперсная структура α-фазы с небольшим количеством остаточного аустенита (5–10 % γ-фазы). Наличие последнего свидетельствовало о дополнительном насыщении решетки железа углеродом и легирующими элементами.

При легировании ТаВ, МоВ и В₄С образуются непрерывные твердые растворы в системах Fe₂B–Мо₂B, Fe₂B–Та₂B, Fe₂B–Cr₂B [195].

4.8. Исследование микроструктуры оплавленных покрытий

Оплавление газотермических покрытий производится с целью улучшения их свойств. В результате данной технологической операции образуется практически беспористая структура, типичная для компактных материалов, формированию которой способствуют в основном эвтектики.

При оплавлении покрытий традиционными методами, например, газопламенной горелкой (рис. 4.18), обеспечиваются невысокие скорости нагрева и охлаждения защитного слоя (порядка 102 К/с), и само покрытие находится в расплавленном состоянии 5–15 с. Эти обстоятельства, а именно, отсутствие направленного теплоотвода и долгое нахождение ванны расплава в контакте с подложкой, приводят к объемному разогреву детали, что способствует образованию крупнодисперсной структуры, основу которой составляют зерна твердого раствора α - и γ -железа, на фоне которых видны первичные выделения упрочняющей боридной фазы. Между ними располагаются грубые эвтектические колонии, имеющие относительно высокую микротвердость (10,0–11,5 ГПа) и резко выраженную гетерогенность.

Было замечено, что с увеличением в сплаве углерода и бора (сплав ПР–53, рис. 4.18, а) ухудшается его оплавляемость, обусловленная увеличением карбида – боридной составляющей. Это приводит к образованию неравномерных по распределению и размерам пор.

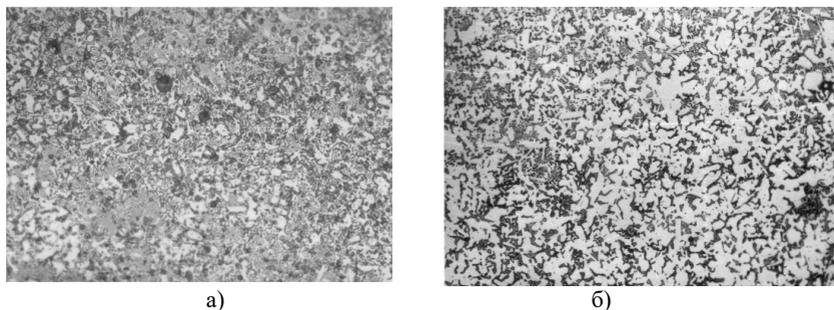


Рис. 4.18. Микроструктура сплавов ПР–53 (а) и ПР–36 (б) после газопламенного оплавления, $\times 500$

Оплавление самофлюсующихся сплавов на основе железа газопламенным методом, как показали исследования, вызывает определенные трудности в связи со сложностью фиксации жидкой фазы по характерному запотеванию. Это приводит к перегреву покрытия, получению крупных глобулярных структур, что снижает свойства защитного слоя.

При лазерном оплавлении характер структуры значительно изменяется (рис. 4.19–4.22). На ее формирование влияет как высокая скорость нагрева покрытия (порядка 104–106 К/с), обусловленная большой погонной энергией лазерного излучения, так и высокая скорость охлаждения, достигаемая за счет теплоотвода в подложку. Высокие значения скорости приводят к торможению диффузионных процессов, образованию большого числа зародышей и формированию, таким образом, мелкодисперсной структуры.

Использование лазерного оплавления приводит за счет изменения режимов обработки к дозированному энерговыделению, направленному теплоотводу, возможности проплавления основы, что способствует образованию трех видов структур:

1. При проплавлении основы образуется возможность кристаллизации избыточной α -фазы, на что указывает уширение линии железа на рентгенограммах. Причем степень легированности определяется степенью проплава. Структура при этом носит дендритное, дендритноглобулярное строение, между ветвями которой кристаллизуется сложная эвтектика, имеющая тонкопластинчатое строение (рис. 4.19; 4.20; 4.21, а).

2. При режимах, обеспечивающих минимальное влияние подложкой достаточно высоких скоростей нагрева и охлаждения успевают происходить полное растворение всех избыточных фаз в α -растворе, и осуществляется кристаллизация сверхпересыщенного состояния типа квазиэвтектики без выделения избыточных фаз (рис. 4.21, б) или с выделением фаз минимального размера (до 2 мкм) (рис. 4.21, в; 4.22, б).

3. Большие скорости позволяют получать наследственную микроструктуру порошка, заложенную при его изготовлении. В этом случае успевают произойти процессы раскисления подложки за счет наличия жидкой эвтектической фазы, но в ней не происходит растворение боридных и карбидных фаз, а имеет место только их ориентация и в некоторых случаях рост (рис. 4.21, г, 4.22, г). Микротвердость таких покрытий достигает 17 000 МПа, а твердость несколько снижается, что можно объяснить отсутствием пересыщения матрицы.

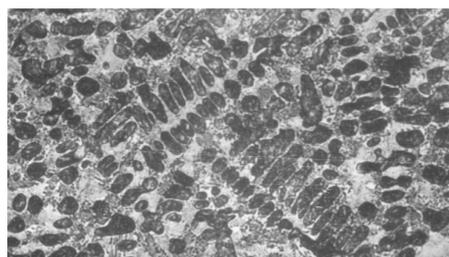
Общей особенностью сплавов, оплавленных лучом лазера является текстурированность α -железа в направлении теплоотвода, т.е. параллельно поверхности кристаллизуются наиболее плотноупакованные атомные сетки (III), что в конечном итоге приводит к повышению износо- и коррозионной стойкости.

Исследованием установлено, что большое влияние на микроструктуру оказывает варьирование плотностью мощности, т.е. в конечном итоге временем нахождения жидкой фазы в контакте с основой. При лазерной обработке с большим энерговыделением происходит проплавление материала основы и формируется грубая дендритная структура (см. рис. 4.19, *а*; 4.20, *а*), состоящая из кристаллов округлой формы с включенными в нее элементами эвтектики. Между осями дендритов находится матричный сплав, содержащий мелкие единичные включения. Такое покрытие имеет низкие значения физико-механических свойств, но в то же время снижается и градиент свойств по сечению, что увеличивает усталостную прочность. При уменьшении плотности мощности изменяется морфология структурных составляющих. Размеры дендритов существенно уменьшаются (см. рис. 4.19, *в*; 4.21, *а*). Ведущей фазой является легированное α -железо, у которого исчезают при кристаллизации оси второго порядка и увеличивается количество междендритной эвтектики. При этом сплав имеет высокую твердость (HRC 65), что объясняется его армированностью.

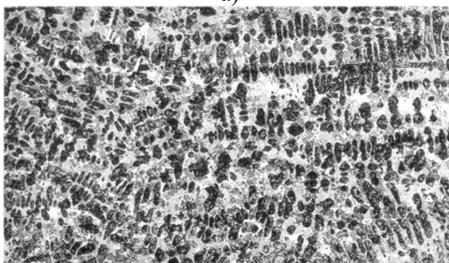
Еще большее влияние на структуру оказывает скорость перемещения лазерного луча при оплавлении. В этом случае возможно получение всех типов структур (см. рис. 4.19, *б*; 4.21, *б*; 4.21, *з*). При увеличении скорости происходит снижение твердости сплава, что говорит о наличии мягкой матрицы с вкраплением твердых боридных составляющих. Боридная фаза выделяется, в первую очередь, в виде характерных «звезд» (рис. 4.21, *в*; 4.22, *б*). При высоких скоростях происходит их рост и изменение формы в виде ромбов, параллелепипедов (рис. 4.22, *в*, *з*).

Наличие дендритного каркаса с высокой микротвердостью в структуре покрытия (рис. 4.21, *а*) способствует повышению износоустойчивости покрытий. Однако при этом повышается склонность к хрупкому разрушению. Поэтому более предпочтительной следует признать структуру поверхностного слоя из сплава ПР-53, обработанного по оптимальным режимам ($q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м²; $V = 3,33$ мм/с), представляющую собой квазиэвтектику. Такая структура обеспечивает сочетание высокой твердости и износоустойчивости. Подобными свой-

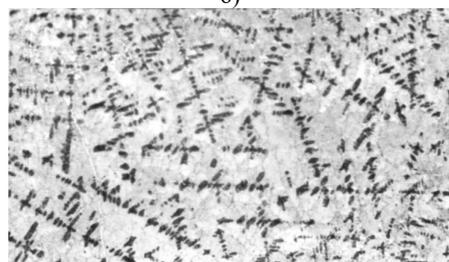
ствами обладает и сплав ПР-36 с измельченной легированной точечной эвтектикой (см. рис. 4.22, б). Кроме режимов лазерного оплавления на морфологию покрытия значительное влияние оказывает и состав сплава. Так, наличие меди в сплаве ПР-53 способствует растворению бора в железе. Это привело к созданию квазиэвтектической структуры (см. рис. 4.21, б) без выделения избыточных фаз, что в сплаве ПР-36 не было получено. Наличие же в сплаве ПР-36 алюминия, который ограничивает размер зерен Fe_2B и измельчает эвтектику, ведет к мелкодисперсной структуре (см. рис. 4.22, б).



а)

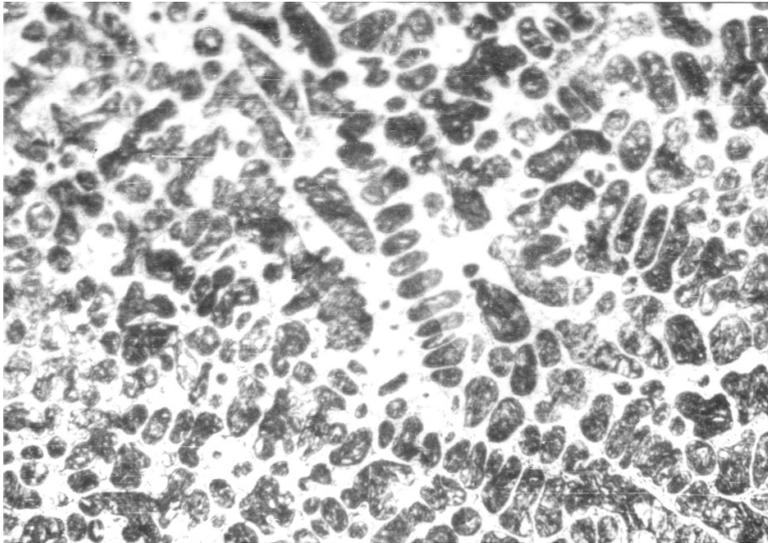


б)

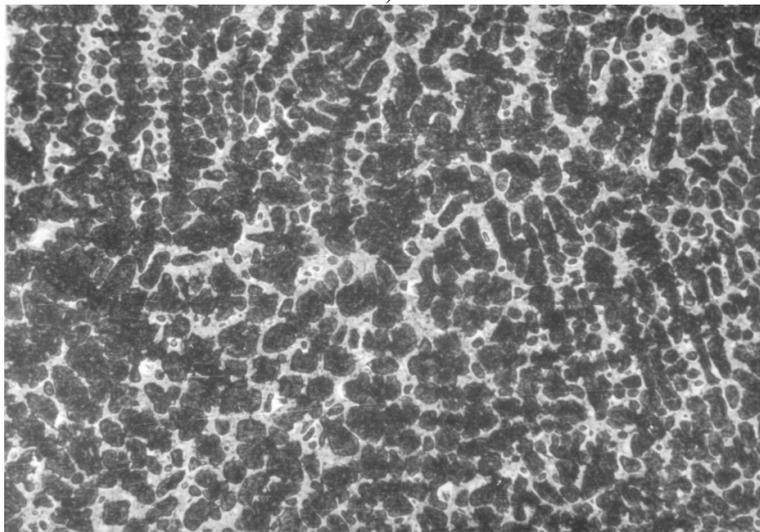


в)

Рис. 4.19. Микроструктура сплава ПР-53, оплавленного лазерным излучением со скоростью $V = 1,05$ мм/с при изменении плотности мощности:
 $a - q = 2,1 \times 10^8$ Вт/м²; $б - q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м²; $в - q = 1,1 \times 10^8$ Вт/м², $\times 500$



a)



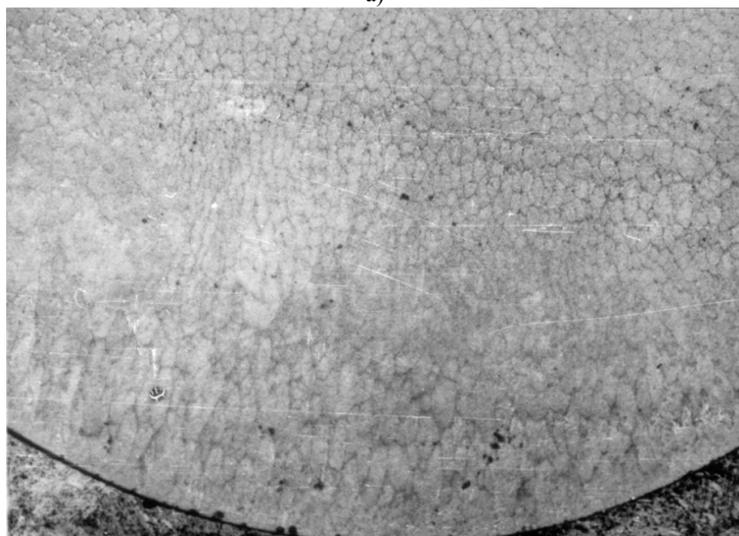
б)

Рис. 4.20. Микроструктура сплава ПР-36, оплавленного лазерным излучением со скоростью $V = 1,05$ мм/с при изменении плотности мощности:

$a - q = 2,1 \times 10^8$ Вт/м², $b - q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м²; $\times 500$

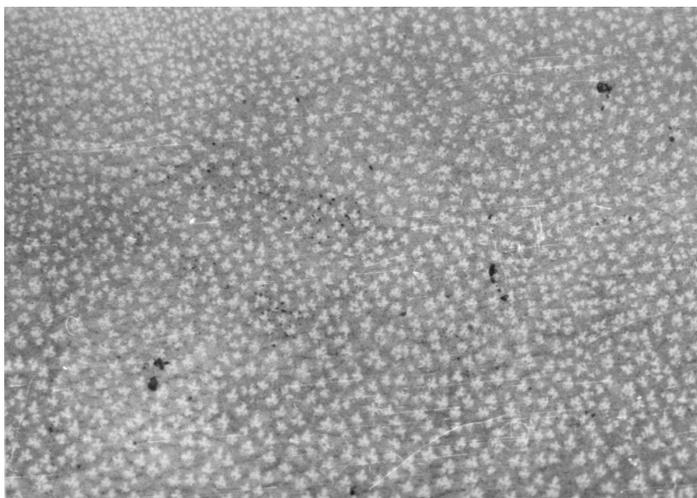


a)



б)

Рис. 4.21. Микроструктура сплава ПР-53, оплавленного лазерным излучением с $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$ при изменении скорости

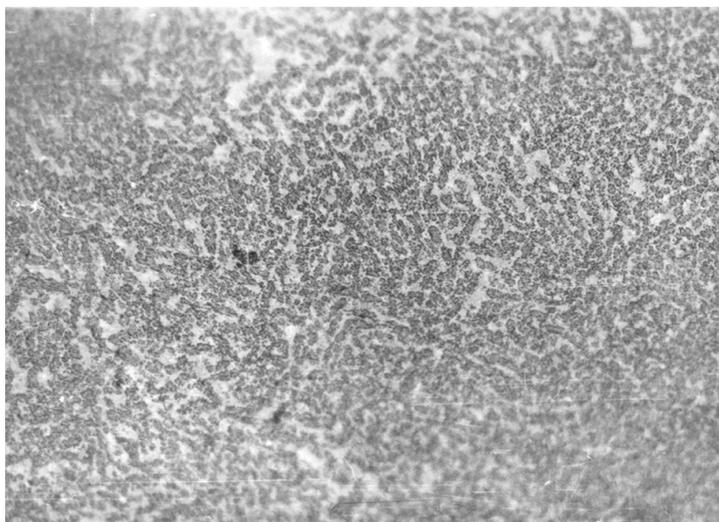


в)

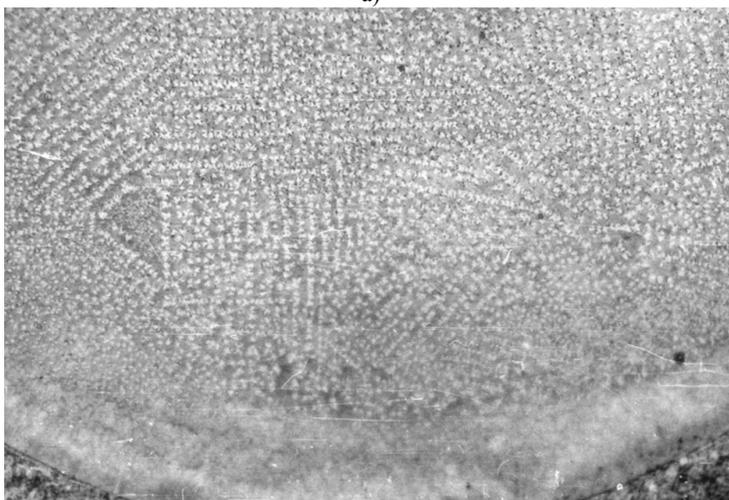


г)

Рис. 4.21. Микроструктура сплава ПР-53,
оплавленного лазерным излучением с $q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м²
при изменении скорости:
 $a - V = 2,08$ мм/с; $б - V = 3,33$ мм/с;
 $в - V = 5,25$ мм/с; $г - V = 6,66$ мм/с; $\times 500$ (окончание)

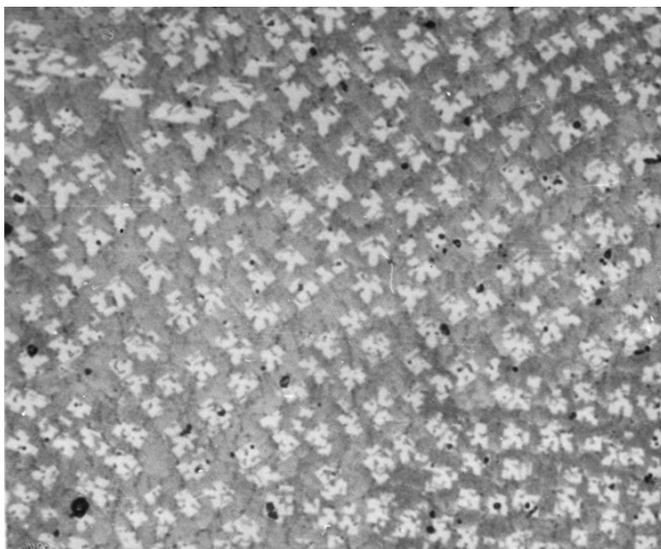


а)

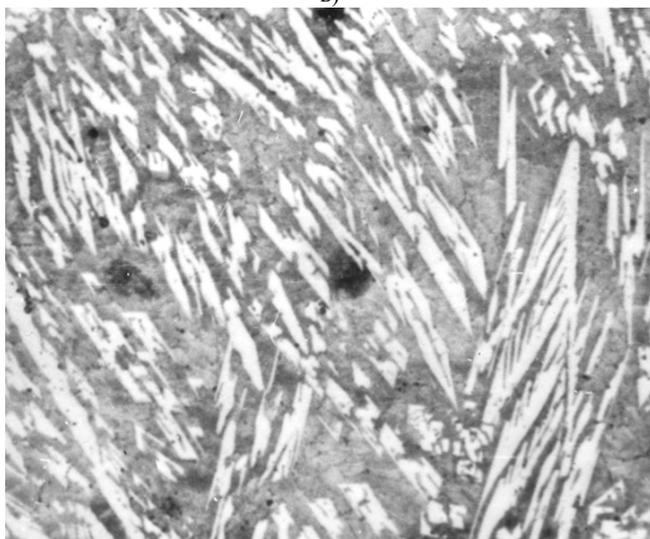


б)

Рис. 4.22. Микроструктура сплава ПР-36, оплавленного лазерным излучением с $q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м² при изменении скорости



б)



г)

Рис. 4.22. Микроструктура сплава ПР – 36, оплавленного лазерным излучением с $q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м² при изменении скорости:
a – $V = 2,08$ мм/с; *б* – $V = 3,33$ мм/с,
в – $V = 5,25$ мм/с; *г* – $V = 6,66$ мм/с; $\times 500$ (окончание)

4.9. Рентгеноструктурный и микрорентгеноспектральный анализ покрытий

Изучение химических соединений покрытий проводили методом рентгеноструктурного анализа. В табл. 4.19 приведены фазовые составы покрытий на всех стадиях создания.

Таблица 4.19. Фазовый состав покрытий

Исходный порошок	Fe_2B + твердые растворы на основе α - и γ -Fe
Напыленное покрытие	$\text{Fe}_2\text{B} + (\text{CrB}_4 + \text{Me}_3\text{C})_{\text{возм}}$ + твердые растворы на основе α - и γ -Fe
Газопламенное оплавление	$\text{CrB}_4 + \text{Me}_3\text{C}$ + твердые растворы на основе α -и γ -Fe
Лазерное оплавление	$\text{Fe}_2\text{B} + \text{Fe}_3(\text{Si} - \text{B}) + (\text{CrB}_4 + \text{Me}_3\text{C})_{\text{возм}}$ + твердые растворы на основе α -и γ -Fe

После напыления основную долю объема покрытий составляют твердые растворы α и γ -Fe и бориды железа Fe_2B . Присутствует небольшое количество боридов хрома CrB_4 и карбидов хрома, железа и ванадия Me_3C . При газопламенном оплавлении фазовый состав практически не изменяется, но происходит растворение в α -Fe боридов железа, а упрочняющей фазой становятся соединения.

При лазерном оплавлении фазовый состав меняется. Качественный рентгеноструктурный анализ показал, что покрытия содержат бориды, в основном Fe_2B и $\text{Fe}_3(\text{Si}-\text{B})$, карбиды хрома, железа и ванадия и твердые растворы на основе α и γ -железа. Проплавление основы ведет к увеличению железосодержащих фаз $\text{Fe}_3(\text{Si}-\text{B})$, однако микрохрупкость их, как показывает проведенный анализ, в 3–9 раз меньше, чем у Fe_2B , являющейся основной упрочняющей фазой. Это ведет к увеличению прочности покрытий. Изменение режимов лазерной обработки практически не влияет на фазовый состав покрытий, но имеет существенное значение на количественное соотношение основных фаз, что проявляется в изменении интенсивности их рефлексов. При повышении скорости обработки увеличивается скорость охлаждения расплава. Диффузионные процессы в этом случае кинетически заторможены, кристаллизация происходит из переохлажденного расплава. Это приводит к изменению микроструктуры сплава, его фазового состава, а также изменению твердости и микро-

твердости покрытия. Происходит пересыщение α -железа легирующими элементами, о чем говорит увеличение параметров решетки железной матрицы и снижение интенсивности рефлексов боридных фаз, особенно четко проявляющееся для квазиэвтектической структуры (см. рис. 4.21, б). Уменьшается содержание в 3–5 раз фаз Me_3C и CrV_4 , которые не успевают кристаллизоваться. Для лазерного оплавления характерна неравномерность и легированность составляющих компонентов покрытия и твердых растворов на основе железа, которые во всех исследованных случаях текстурированы.

Исследования распределения элементов в покрытии производили методом микрорентгеноспектрального анализа, с помощью которого установлено, что оплавление газотермического слоя газовой горелкой, характеризующееся продолжительным нахождением покрытия в расплавленном состоянии, ведет к росту структурных составляющих более 10 мкм (рис. 4.23.). Концентрационные кривые распределения элементов свидетельствуют о наличии слаболегированной мягкой матрицы, небольшого количества соединений хрома и ванадия.

При лазерном оплавлении происходит растворение крупных частиц, гомогенизация расплава и последующее выделение мелкодисперсных включений. Размер структурных составляющих, как показали исследования, как правило, 2–4 мкм, что подтверждается металлографическими исследованиями. Распределение фаз по сечению покрытия равномерное (рис. 4.24) и практически не зависит от степени проплавления основы, так как свойства материала подложки и основного материала покрытия одинаковы. При повышении плотности излучения в процессе структурообразования происходит легирование всех компонентов элементами, содержащимися в сплаве, хотя рентгеноструктурный и металлографический анализ показывает несколько фаз. Это происходит из-за взаимного растворения компонентов и армированности сплава.

Исследование распределения элементов при оптимальном режиме обработки позволило выявить слаборефлексные фазы хрома и ванадия, что говорит об их легированности. Наличия фазы Fe_2V удалось выявить только с помощью РСА из-за нечувствительности экспериментального оборудования к бору.

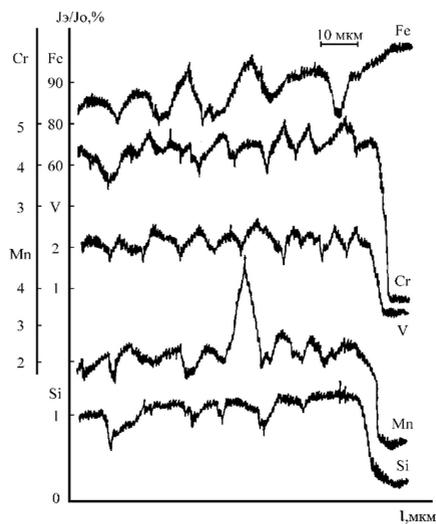


Рис. 4.23. Концентрационные кривые распределения элементов в сплаве ПР-36, оплавленного газовой горелкой

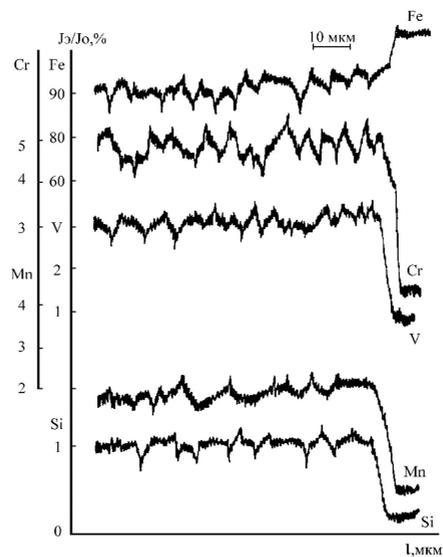


Рис. 4.24. Концентрационные кривые распределения элементов в сплаве ПР-36, оплавленного лучом лазера с $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$

4.10. Исследования твердости оплавленных покрытий

Проведенные дюрOMETрические исследования оплавленных покрытий показали существенное влияние на микротвердость режимов лазерной обработки, распределение которой по глубине проплава приведены на рис. 4.25, 4.26. Такие кривые, полученные методом соединения точек последовательных измерений микротвердости, хотя и носят случайный характер, но позволяют оценить закономерности формирования покрытий.

Особенностью микротвердости покрытий после лазерной обработки при оптимальных режимах является ее небольшой разброс значений, что говорит об однородной измельченной структуре, стабильности свойств по глубине слоя. Такое распределение гарантирует высокие эксплуатационные свойства защитного покрытия на всем периоде работы.

При увеличении плотности мощности излучения и скорости $V = 1,05$ мм/с микротвердость покрытия из сплава ПР-53 снижается с 8900–10 050 МПа до 5850–7250 МПа, а твердость – с HRC 62 до HRC 41, что объясняется проплавом основы, формированием грубой дендритной структуры с относительно мягкой ненасыщенной матрицей.

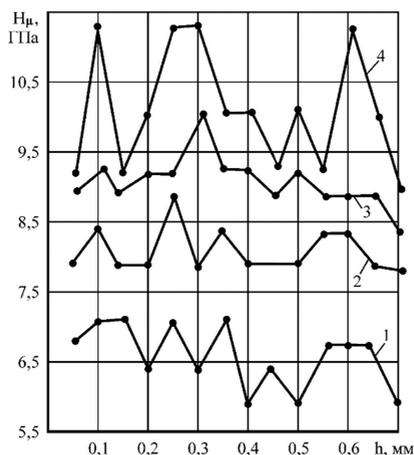


Рис. 4.25. Распределение микротвердости по глубине покрытия из сплава ПР – 53 при изменении плотности мощности для $V = 1,05$ мм/с:
 $1 - q = 2,1 \times 10^8$ Вт/м²; $2 - q = 1,6 \times 10^8$ Вт/м²;
 $3 - q = 1,1 \times 10^8$ Вт/м², 4 – газопламенное оплавление

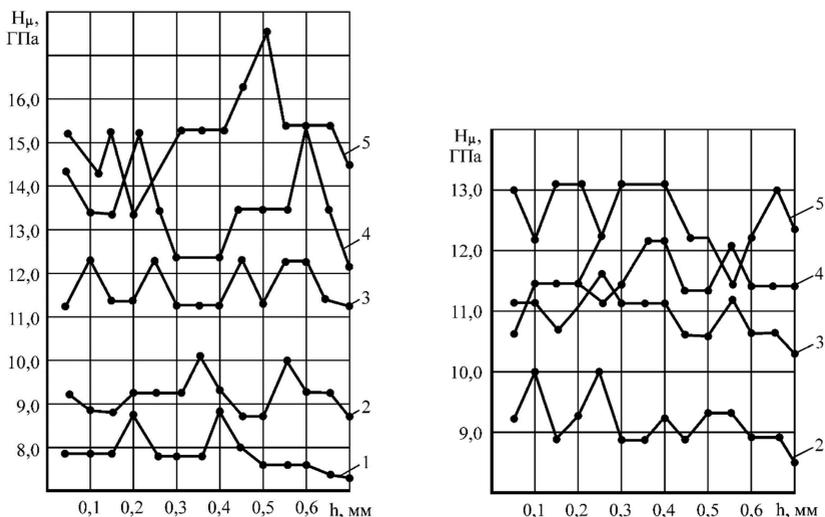


Рис. 4.26. Распределение микротвердости по глубине покрытия при постоянной мощности лазерного излучения ($q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$) для сплава:

a – ПР-36; b – ПР-53;

$1 - V = 1,05 \text{ мм/с}$, $2 - V = 2,08 \text{ мм/с}$, $3 - V = 3,33 \text{ мм/с}$,

$4 - V = 5,25 \text{ мм/с}$, $5 - V = 6,66 \text{ мм/с}$

При малых значениях q , повышается количество междендритной эвтектики и армированность сплава, что увеличивает его физико-механические свойства.

С увеличением скорости перемещения лазерного луча микротвердость покрытий постоянно увеличивается, что связано с условиями кристаллизации. Так, при более медленном охлаждении, характеризующимся низкими значениями скоростей и высокими – погонной энергии, из расплава успевает кристаллизоваться хромсодержащая фаза CrV_4 , а при быстром охлаждении часть хрома, а также бора и углерода, остается в матрице и упрочняет ее, т.е. происходит пересыщение матричного сплава.

Для дендритных структур значения микротвердости колеблется в пределах 5850–10 050 МПа для сплава ПР-53 и 7250–10 050 МПа для сплава ПР-36. При оптимальных режимах оплавления ($q = 1,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $V = 2,08 \text{ мм/с}$ и $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $V = 3,33 \text{ мм/с}$), обеспечивающими квазиэвтектические структуры (см. рис. 4.21, б);

4.22, б), разброс значений уменьшается у исследуемых сплавов и соответственно равен 10 200–11 450 МПа и 11 450–12 250 МПа, что находится в пределах оплавления газовой горелкой. Распределение микротвердости при таком способе обработки является более неоднородным, а твердость покрытий значительно меньшей (рис. 4.28), чем в условиях лазерного оплавления, что связано с получением крупнодисперсных структур.

Дальнейшее увеличение скорости обработки приводит к увеличению карбидных и боридных фаз, а следовательно, к увеличению микротвердости как по величине, так и по разбросу значений, что связано с попаданием индектора в твердые составляющие сплава.

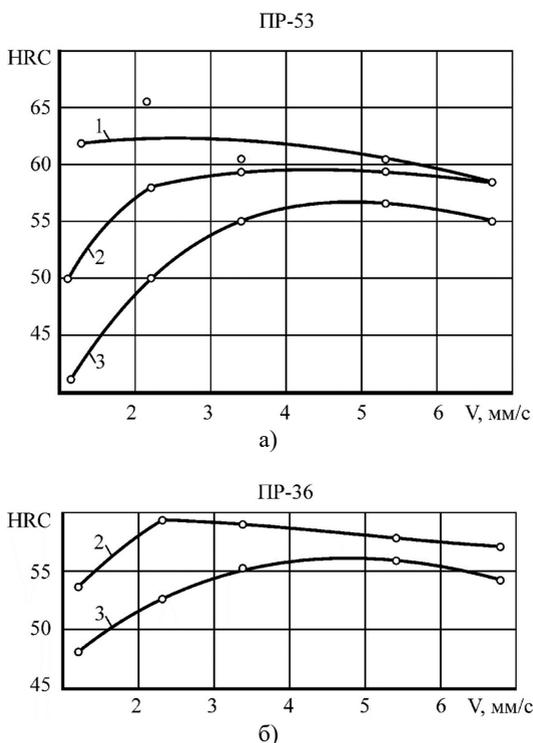


Рис. 4.27. Зависимость твердости покрытия от скорости перемещения лазерного луча при:
 $1 - q = 1,1 \times 108 \text{ Вт/м}^2$; $2 - q = 1,6 \times 108 \text{ Вт/м}^2$; $3 - q = 2,1 \times 108 \text{ Вт/м}^2$

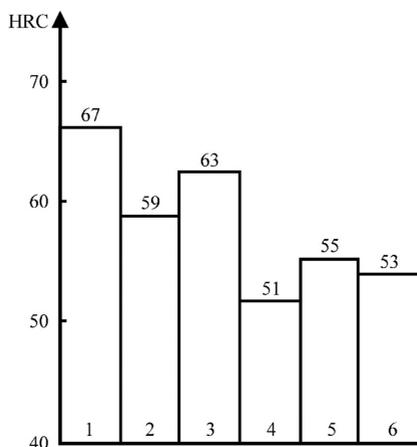


Рис. 4.28. Твердость покрытий оплавленных лазерным излучением:
 1 – сплав ПР-53; 2 – сплав ПР-52;
 3 – сплав ПР-36, и газопламенным способом;
 4 – сплав ПР-53; 5 – сплав ПР-36; 6 – сплав ПР-52

Так при скорости $V = 6,66$ мм/с микротвердость составляет для сплава ПР-53 11 450–13 150 МПа, а для сплава ПР-36 13 150–16 500 МПа. Такие значения соответствуют твердости борида Fe_2B .

Несколько другой характер зависимости от скорости обработки имеет общая твердость покрытий (рис. 4.27). Первоначально с увеличением скорости растет и ее значение до получения квазиэвтектических структур, при которых она наибольшая. Затем твердость покрытий снижается, т.к. формируется мягкая матрица с вкраплением твердых составляющих.

На твердость покрытий помимо режимов обработки влияет и состав сплава, что характерно и для микроструктуры.

Так наличие в сплаве ПР-36 алюминия, который ограничивает размеры боридов и измельчает эвтектику, обеспечивает микротвердость на 1000–3500 МПа больше, чем у сплава ПР-53. Однако твердость сплава ПР-53 на 4–9 единиц выше, чему способствует увеличение растворимости бора в α -железе, создаваемое медью, а также большее содержание бора. Из рис. 4.28 видно, что твердость покрытия, оплавленного лазерным излучением, тем выше, чем выше в сплаве концентрация бора, а значит, и количество основной упрочняющей фазы. Такое сочетание позволяет использовать данные сплавы в качестве износостойких.

4.11. Влияние гранулометрического состава поглощающих покрытий на производительность лазерной обработки

Как было указано выше, для повышения эффективности лазерной обработки на металлическую поверхность наносят поглощающие покрытия. К ним предъявляются следующие требования:

- необходимость достижения температуры испарения, близкой к температуре обработки;
- исключение влияния неудаляемых остатков покрытий на качество обработанных поверхностей;
- использование простой технологии нанесения и съема покрытий;
- обладание высоким коэффициентом поглощения на длине волны 10,6 мкм.

Последнее свойство присуще однородной структуре с высокой концентрацией частиц размером 10–30 мкм [220]. Учитывая это обстоятельство, а также стремясь исключить влияние поглощающих покрытий на качество поверхностей, мы применяли для повышения производительности лазерной обработки, о которой судим по глубине проплавления газотермического покрытия, мелкодисперсные фракции того же порошкового материала, который использовался для получения износостойкого покрытия. Поглощающее покрытие из сплава ПР–53 разной фракционности наносили в виде обмазки на газотермический слой из того же материала и затем подвергали облучению лазерным излучением при плотности мощности $q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$, и скорости перемещения луча $v = 1,66 \text{ мм/с}$.

В качестве органического связующего для нанесения покрытия использовали спиртовой раствор канифоли. За грануляцию частиц поглощающего покрытия, указанную в табл. 4.25, принималась тонкодисперсная фракция, состоящая свыше 75 % из частиц указанных интервалов. Результаты измерений предельной глубины проплавления приведены в табл. 4.20.

Проведя статистический анализ полученных результатов по методике [270], выяснили, что зависимость наибольшей глубины проплавления газотермического покрытия (свыше 1,1 мм) от грануляции частиц поглощающего слоя носит нормальный характер при среднем значении измеряемого параметра (грануляция частиц) равным 10,6 мкм и среднеквадратическом отклонении 0,93 мкм.

Таблица 4.20. Зависимость глубины проплавления газотермического покрытия от грануляции частиц поглощающего слоя

Грануляция частиц, мкм	0–6	6–10	9–12	12–15	15–19	19–23	23–29	60–64
Среднее значение, мкм	3	8	10,5	13,5	17	21	26	62
Глубина проплавления, мм	1,12	1,14	1,22	1,11	0,96	0,87	0,80	0,79

Эмпирическое и теоретическое распределение сравнивали с помощью критерия согласия Пирсона при доверительном уровне вероятности $\alpha = 0,05$. Анализируя проведенные вычисления, установили, что данная зависимость наблюдается в диапазоне размеров частиц, соизмеримых с длиной волны лазерного излучения, а оптимальная грануляция порошка для повышения поглощающей способности и глубины проплавления покрытия соответствует интервалу 0,75–1,23 длины волны лазерного излучения (λ). Для $\lambda = 10,6$ мкм интервал оптимальных размеров частиц составил 8–13 мкм.

Грануляция частиц применяемых поглощающих покрытий не всегда соответствует данному интервалу (табл. 4.21).

Таблица 4.21. Влияние поглощающих покрытий на глубину проплавления

Состав покрытия	Гуашь желтая	Гуашь белая	Сажа	Аморфный бор	ПР–53
Размер частиц, мкм	2,3–7,7	2,0–7,1	15,4–21,8	5,1–11,3	8,2–13,0
Глубина проплавления, мм	1,12	1,08	1,02	1,22	1,21

Соответственно и глубина проплавления в этом случае невысока. Однако, как видно из рис. 4.29, для аморфного бора, размеры частиц которого лежат в предложенном диапазоне, выявлена подобная корреляция между грануляцией частиц и глубиной проплавления. На основании проведенных исследований был разработан способ получения износостойких покрытий, включающий приготовление обмазки, содержащей порошкообразный материал покрытия. Нанесение обмазки на металл и его оплавление лазерным излучением отличается тем, что, с целью повышения износостойкости покрытия и увеличения произ-

водительности процесса, материал покрытия берут с размером частиц равным 0,75–1,23 длины волны излучения лазера. Использование данного способа позволяет повысить производительность лазерной обработки и устранить влияние поглощающих покрытий на химический состав и свойства оплавленных слоев.

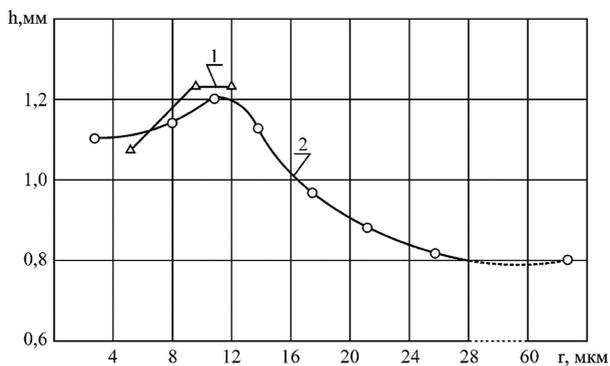


Рис. 4.29. Зависимость глубины проплавления газотермического покрытия от грануляции частиц поглощающего слоя из материала:
1 – аморфный бор; 2 – сплав ПР–53

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

5.1. Исследование влияния параметров лазерной обработки на интенсивность изнашивания покрытий в условиях сухого трения и при наличии смазочного материала

5.1.1. Триботехнические свойства в условиях сухого трения

Покрытия после плазменного напыления. С трением связана одна из самых острых проблем современности – износ машин и механизмов. Расходы на восстановление огромны, причем ежегодно они увеличиваются. Увеличение срока службы машин и оборудования даже в небольшой степени равносильно вводу значительных производственных мощностей [59].

В общей задаче повышения надежности и долговечности машин важное место занимают вопросы создания на рабочей поверхности деталей износостойких покрытий, существенно изменяющих физико-механические свойства упрочненного слоя и сводящие к минимуму безвозвратные потери металлов и сплавов [271, 272].

Приведенные выше исследования показали, что варьирование условиями и режимами оплавления напыленных покрытий, а также составом наносимых легирующих компонентов приводит к сильному изменению структуры и свойств покрытий. Получение же покрытий с прогнозируемым комплексом, в первую очередь эксплуатационных свойств, требует определения связи между эксплуатационными свойствами и механизмом процесса изнашивания.

Интенсивность изнашивания пар трения зависит от свойств материалов, деталей, технологической подготовки поверхностей и их качества, а также от условий службы – нагрузки, температуры, смазки и др. [254].

Методика проведения испытания износостойкости, коэффициента трения скольжения и оборудование для испытания описаны во второй главе. При выборе среды для исследования учтено, что большая часть деталей работает в условиях трения со смазочным материалом. Поэтому в качестве среды при проведении эксперимен-

тов по определению коэффициентов трения скольжения использовалось базовое масло SN150 (соответствует Индустриальному 30).

Износостойкость является наиболее важным показателем лазерного упрочнения. Процесс изнашивания зависит от ряда факторов – сочетания физико-механических свойств трущихся пар, микрогеометрии контактирующих поверхностей и их твердости, удельных давлений, смазки и т.д. [272–275].

Рассмотрено влияние параметров лазерного оплавления и легирующих элементов (TaB, MoB, B₄C) на интенсивность изнашивания плазменных покрытий в условиях трения без смазочного материала [96, 98, 109].

Режимы лазерного оплавления подобраны в соответствии с матрицей планирования. Полученные данные исследованы одним из методов математического планирования – методом полного факторного эксперимента [210, 211]. Поскольку возможно влияние трех факторов, то на первом этапе исследования проведены по плану $N = 2^3 = 8$, где 2 – два уровня факторов (± 1), а 3 – число факторов ($k = 3$).

В качестве параметра оптимизации (Y) была выбрана интенсивность изнашивания, а в качестве факторов – X_1 – нормированное значение скорости луча лазера, X_2 – нормированное значение диаметра луча лазера, X_3 – нормированное значение коэффициента перекрытия лазерных дорожек.

Исследования износостойкости проводились на машине трения МТ–1, предназначенной для ускоренных сравнительных испытаний материалов на износ, при линейной скорости вращения истирающего диска 2,3 м/с (угловой 880 об/мин), нагрузке P (30–70 Н), твердости диска 40–45 HRC.

Каждый опыт проводился по три раза. Изучены плазменные покрытия, оплавленные газовой ацетиленовой горелкой, лазером без легирования и легированные MoB, TaB и B₄C при нагрузках 30 Н, 50 Н и 70 Н. Для исключения систематических ошибок опыты проводились в случайном порядке. Интенсивность изнашивания – величина безразмерная, и рассчитана по величине лунок износа исследуемой поверхности. После оплавления горелкой интенсивность изнашивания 2,7, 3,0 и 3,2 соответственно. Остальные полученные результаты приведены в табл. 5.1 и 5.2 [128, 198, 276].

Таблица 5.1. Матрица плана $N = 23$ и результаты для интенсивности изнашивания плазменных покрытий после лазерного оплавления

№ п/п	X_1	X_2	X_3	30 Н	50 Н	70Н
1	–	–	–	0,56	0,68	0,73
2	+	–	–	0,52	0,52	0,64
3	–	+	–	0,73	0,77	0,82
4	+	+	–	0,68	0,97	0,97
5	–	–	+	0,61	0,65	0,93
6	+	–	+	0,83	0,99	1,21
7	–	+	+	0,79	0,84	0,99
8	+	+	+	1,21	1,3	1,27

Таблица 5.2. Матрица плана $N = 23$ и данные для интенсивности изнашивания плазменных покрытий, после лазерного легирования ТаВ, МоВ и В₄С

№ п/п	X_1	X_2	X_3	30 Н			50 Н			70 Н		
				ТаВ	МоВ	В ₄ С	ТаВ	МоВ	В ₄ С	ТаВ	МоВ	В ₄ С
1	–	–	–	0,56	0,28	0,44	0,6	0,34	0,44	0,6	0,41	0,6
2	+	–	–	0,48	0,34	0,38	0,52	0,38	0,56	0,73	0,44	0,73
3	–	+	–	0,82	0,38	0,52	0,68	0,44	0,56	0,68	0,48	0,73
4	+	+	–	0,92	0,44	0,38	0,92	0,52	0,44	0,87	0,79	0,48
5	–	–	+	0,53	0,42	0,34	0,61	0,49	0,35	0,79	0,69	0,33
6	+	–	+	0,74	0,89	0,23	0,83	0,99	0,26	0,99	1,1	0,38
7	–	+	+	0,88	0,65	0,38	0,99	0,69	0,44	1,04	0,79	0,48
8	+	+	+	1,1	1,21	0,89	1,16	1,34	0,99	1,21	1,45	1,0

Ускоренные сравнительные испытания на износ в условиях трения без смазочного материала показали, что наименее стойкими к истиранию являются покрытия после плазменного напыления и оплавленные газовой ацетиленовой горелкой. Далее следуют покрытия, напыленные плазмой после лазерного оплавления, затем легирования ТаВ, затем легированные МоВ. Наиболее износостойкими оказались покрытия после плазменного напыления и легирования карбидом бора. С повышением нагрузки на образец интенсивность изнашивания также увеличивается [128, 198, 276].

Результаты эксперимента обрабатывали на ПЭВМ. Полученные уравнения регрессии приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Уравнения регрессии, полученные для интенсивностей изнашивания плазменных покрытий оплавленных лазером

Легированный элемент	Нагрузка, Н	Уравнения регрессии	I_{\max}	I_{\min}
Без легирования	30	$Y = 0,722 + 0,088X_1 + 0,1X_2 + 0,135X_3 + 0,081X_1X_3$	1,13	0,48
	50	$Y = 0,834 + 0,085X_1 + 0,133X_2 + 0,115X_3 + 0,081X_1X_3$	1,23	0,58
	70	$Y = 0,945 + 0,109X_1 + 0,111X_2 + 0,15X_3 + 0,108X_1X_3$	1,43	0,68
TaB	30	$Y = 0,753 + 0,09X_1 + 0,146X_2 + 0,088X_3 + 0,079X_1X_3$	1,16	0,51
	50	$Y = 0,758 + 0,068X_1 + 0,144X_2 + 0,1X_3$	1,07	0,45
	70	$Y = 0,862 + 0,098X_1 + 0,07X_2 + 0,13X_3$	1,18	0,56
MoB	30	$Y = 0,571 + 0,142X_1 + 0,105X_2 + 0,203X_3 + 0,103X_1X_3$	1,12	0,22
	50	$Y = 0,654 + 0,159X_1 + 0,124X_2 + 0,212X_3 + 0,122X_1X_3$	1,27	0,28
	70	$Y = 0,795 + 0,172X_1 + 0,105X_2 + 0,245X_3 + 0,115X_1X_3$	1,42	0,39
V ₄ C	30	$Y = 0,571 + 0,142X_1 + 0,105X_2 + 0,203X_3 + 0,103X_1X_3$	0,78	0,44
	50	$Y = 0,495 + 0,086X_1 + 0,094X_2 + 0,083X_1X_3 + 0,08X_2X_3$	0,84	0,48
	70	$Y = 0,6 + 0,05X_1 + 0,08X_2 + 0,093X_1X_3 + 0,11X_2X_3 + 0,1X_1X_2X_3$	1,03	0,37

Наименее износостойкими в условиях трения без смазочного материала являются покрытия после оплавления газовой ацетиленовой горелкой. Лазерное оплавление и легирование повышает износостойкость покрытий. Максимальная износостойкость по сравнению с оплавлением газовой ацетиленовой горелкой (~ в 3 раза) достигается в покрытиях после лазерного легирования карбидом бора.

Как видно из уравнений регрессии, параметры лазерного упрочнения оказывают влияние на интенсивность изнашивания. Наибольшее управляющее воздействие на интенсивность изнашивания оказывают диаметр луча лазера и коэффициент перекрытия.

Из всего перечисленного выше следует, что для работы в условиях трения без смазочного материала можно порекомендовать покрытия после лазерного легирования карбидом бора.

Исследование влияния параметров лазерной обработки на корреляционные зависимости. Наиболее важным вопросом, решение которого осуществлено в ходе исследования, является вопрос о наличии и характере связи между интенсивностью изнашивания покрытий после плазменного напыления с последующим лазерным легированием и факторами, описывающими их структуру (в первую очередь – фазовый состав). Корреляции между основными параметрами оптимизации (износостойкостью покрытий и их микротвердостью) и факторами, описывающими структуру покрытий, оценивалась с использованием программы «Approximator» на ПЭВМ.

Для каждой пары факторов рассчитывались коэффициенты парной корреляции по всем возможным вариантам взаимодействий с последовательным ухудшением уровня значимости от 0,99 до 0,9. Результаты расчетов корреляций между параметрами структуры и величиной износа приведены в табл. 5.4.

Таблица 5.4. Корреляции между параметрами структуры и величиной износа $Y_{\text{изн}}$ при нагрузке 70 Н

Фаза и микротвердость	Величины коэффициентов уравнения		Коэффициент корреляции
	А	В	
Для опытов с боридом молибдена			
Fe	нет	нет	нет
MoB	0,43	-0,07	0,51
FeB	нет	нет	нет
Mo	нет	нет	нет
Fe ₃ C	нет	нет	нет
Cr ₇ C ₃	нет	нет	нет
CrB	1,36	-0,07	0,56
Упрочняющая фаза	нет	нет	нет
Микротвердость	нет	нет	нет
Для опытов с боридом тантала			
Fe	-1,54	0,05	0,72
TaB	нет	нет	нет
FeB	нет	нет	нет
Ta	1,54	0,04	0,73
Fe ₃ C	0,42	-0,05	0,61
Cr ₇ C ₃	1,39	-0,03	0,64
CrB	нет	нет	нет
Упрочняющая фаза	нет	нет	нет
Микротвердость	4,67	-0,48	0,62

Окончание табл. 5.4

Фаза и микротвердость	Величины коэффициентов уравнения		Коэффициент корреляции
	А	В	
Для опытов с карбидом бора			
Fe	нет	нет	нет
FeB	0,91	-0,06	0,69
Fe ₃ C	нет	нет	нет
Cr ₇ C ₃	1,05	-0,02	0,8
CrB	нет	нет	нет
Упрочняющая фаза	нет	нет	нет
Микротвердость	0,19	-0,43	0,56

После анализа всех уравнений регрессии (для покрытий с боридом молибдена, боридом тантала и карбидом бора) было установлено, что: лучше всего фазовый состав коррелирует с интенсивностью изнашивания по формуле

$$Y = A + B \cdot X,$$

где X – один из параметров структуры, Y – параметр оптимизации, A и B – коэффициенты регрессии, и были подтверждены с достаточно высокой достоверностью (0,9–0,95 %). Величины коэффициентов регрессии представлены в табл. 5.4.

Для первой серии экспериментов значимыми оказались соотношения $Y_{\text{изн}} / Y_2$ и $Y_{\text{изн}} / Y_7$. Остальные корреляции оказались незначимыми.

Из этого следует, что на износ покрытий, легированных MoB, влияют бориды молибдена и хрома (MoB и CrB). С увеличением содержания боридов молибдена и хрома интенсивность изнашивания снижается.

Для второй серии экспериментов значимыми оказались соотношения: $Y_{\text{изн}} / Y_1$, $Y_{\text{изн}} / Y_4$, $Y_{\text{изн}} / Y_5$, $Y_{\text{изн}} / Y_6$, $Y_{\text{изн}} / Y_m$.

Из приведенных данных следует, что с увеличением количества железа и тантала в покрытии интенсивность изнашивания увеличивается, а с увеличением содержания карбидов железа, хрома и ванадия интенсивность изнашивания снижается.

В третьей серии экспериментов на износ покрытий, легированных V_4C оказывают влияние бориды железа и карбиды хрома, уменьшая его.

Интенсивность изнашивания клеевых покрытий в условиях трения без смазочного материала. При разработке технологии получения оплавленных лазером клеевых покрытий часто приходится решать задачи поиска оптимальных условий их изготовления, в частности путем выбора соответствующих соотношений исходных компонентов модифицирующих веществ.

Поскольку требования, предъявляемые к материалам, различны, число возможных вариантов соотношения компонентов, удовлетворяющих этим требованиям, может быть чрезвычайно велико. Поэтому выбрать нужный состав компонентов модифицирующих веществ можно с помощью методов математического планирования эксперимента, в частности, с помощью симплекс – решетчатого планирования [212].

Этот метод позволяет путем постановки ограниченного числа опытов представить результаты исследования в виде полинома той или иной степени или графически в виде обобщающих диаграмм «состав – свойство».

Интенсивность изнашивания клеевых покрытий, а также микротвердость являются основными показателями лазерного упрочнения.

После обработки результатов получены модели поверхностей отклика, позволяющие судить о степени влияния параметров X_1 – X_3 на микротвердость полученных лазерным легированием клеевых покрытий и интенсивность их изнашивания при различных нагрузках P (табл. 5.5).

Таблица 5.5. Матрица планирования, микротвердость клеевых покрытий и интенсивность изнашивания пары трения

№	z_1	z_2	z_3	Y_i	$I_h \cdot 10^{-7}$	$I_h \cdot 10^{-7}$	$I_h \cdot 10^{-7}$	Микротвердость Нц, ГПа
	X_1	X_2	X_3		при $P = 30$ Н	при $P = 50$ Н	при $P = 70$ Н	
1	1,00	0	0	Y_1	0,41	0,44	0,87	7,8
2	0	1	0	Y_2	0,52	0,56	0,92	12,14
3	0	0	1	Y_3	0,38	0,60	0,64	10,83
4	2/3	1/3	0	Y_{112}	0,34	0,52	0,64	9,57
5	1/3	2/3	0	Y_{122}	0,65	0,69	0,71	10,54
6	2/3	0	1/3	Y_{113}	0,49	0,57	0,79	8,75
7	1/	0	2/3	Y_{133}	0,42	0,65	0,69	8,99
8	0	2/3	1/3	Y_{223}	0,32	0,65	0,79	8,04
9	0	1/3	2/3	Y_{233}	0,57	0,61	0,79	10,18
10	1/3	1/3	1/3	Y_{123}	0,79	0,89	0,94	10,78

Найдена интенсивность изнашивания для всех 10 составов и определено, что наиболее износостойким является состав обмазки № 4, содержащий 2/3 В₄С и 1/3 ТаВ (табл. 5.6). Уравнения регрессии и расчетные значения микротвердости и интенсивности изнашивания для нагрузок 30–70 Н представлены в табл. 5.6.

Таблица 5.6. Уравнения регрессии для клеевых покрытий, легированных составом ТаВ + МоВ + В₄С

Нагрузка, Н	Уравнения регрессии	Количество веществ – упрочнителей	Интенсивность изнашивания, max
30	$Y_3 = 0,41X_1 + 0,52X_2 + 0,38X_3 + 0,135X_1X_2 + 0,27X_1X_3 - 0,023X_2X_3 - 1,85 X_1X_2 \cdot (X_1 - X_2) + 0,405X_1X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 2,003X_2X_3(X_2 - X_3) + 11,7 X_1X_2X_3$	2/3 ТаВ + + 1/3 МоВ	0,34
50	$Y_5 = 0,44X_1 + 0,56X_2 + 0,6X_3 + 0,473 X_1X_2 + 0,405X_1X_3 + 0,225X_2X_3 - 0,877 X_1X_2 (X_1 - X_2) - 0,18X_1X_3(X_1 - X_3) + 0,36X_2X_3(X_2 - X_3) + 10,17X_1X_2X_3$	2/3 ТаВ + + 1/3 МоВ	0,52
70	$Y_7 = 0,87X_1 + 0,92X_2 + 0,64X_3 - 0,99 X_1X_2 - 0,0675X_1X_3 + 0,045X_2X_3 - 0,36 X_1X_2 (X_1 - X_2) + 0,158X_1X_3(X_1 - X_3) - 0,63X_2X_3(X_2 - X_3) + 11,88 X_1X_2X_3$	2/3 ТаВ + + 1/3 МоВ	0,64
Микротвердость	$Y = H\mu = 12,14X_1 + 9,67X_2 + 8,04X_3 - 0,3 X_1X_2 + 1,8X_1X_3 + 0,54X_2X_3$	В ₄ С	$H\mu \text{ max} = 12,14 \text{ ГПа}$

Во всех случаях интенсивность изнашивания зависела от скорости луча лазера, диаметра луча и коэффициента перекрытия лазерных дорожек и возросло с увеличением нагрузки.

Нет строгой корреляции между твердостью и интенсивностью изнашивания покрытий после лазерного легирования клеевых покрытий. Это говорит о том, что упрочнение произошло не только за счет увеличения карбидо-боридной фазы, но и за счет упрочнения матрицы.

Регрессионная модель влияния состава обмазки на трибологические характеристики клеевых покрытий показала, что оптимальный состав многокомпонентной обмазки, обеспечивающий максимальную износостойкость покрытий, составляет 2/3 В₄С и 1/3 ТаВ.

Исследование коэффициента трения в условиях трения без смазочного материала. Как уже отмечалось выше, покрытия на основе железа имеют высокое сопротивление изнашиванию. Ниже приведены результаты исследования износостойкости покрытий в условиях трения без смазочного материала.

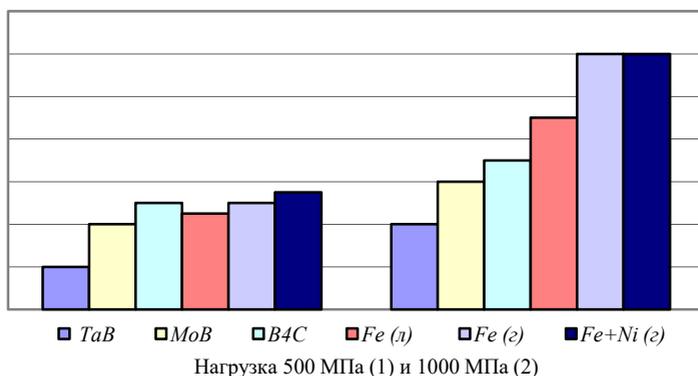


Рис. 5.1. Коэффициент трения для режима без смазочного материала
 TaB – образцы после лазерного легирования TaB;
 MoB – образцы после лазерного легирования MoB;
 B₄C – образцы после лазерного легирования B₄C;
 Fe (л) – образцы после лазерного оплавления порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф;
 Fe + Ni (г) – образцы после оплавления горелкой двойного слоя порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф (нижний слой) и ПГ–СР4 (верхний слой)

Четко прослеживается одинаковая тенденция изменения коэффициента трения без смазочного материала при удельных нагрузках 500 и 1000 МПа. При нагрузке 500 МПа наименьший коэффициент трения замечен у покрытий, легированных TaB – 0,37. Далее по возрастающей: 0,39 – MoB, 0,4 – покрытие после лазерного легирования B₄C. Лазерное оплавление без легирования порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф (Fe на рис. 5.1) и оплавление горелкой напыленного двойного слоя порошков ПР–Х4Г2Р4С2Ф (нижний слой) + ПГ–СР4 (верхний слой) (Fe + Ni на рис. 5.1) дают аналогичные результаты коэффициента трения скольжения – 0,4.

С повышением удельной нагрузки до 1000 МПа наименьший коэффициент трения 0,39 у покрытий после легирования TaB, 0,41 –

легирование MoB, 0,42 – покрытие после лазерного легирования В₄С. Коэффициент трения 0,47 соответствуют износу покрытий после оплавления лазером (Fe на рис. 5.2) и оплавление горелкой напыленного двойного слоя порошков ПР–Х4Г2Р4С2Ф (нижний слой) + ПГ–СР4 (верхний слой) (Fe + Ni на рис. 5.1) дают аналогичные результат коэффициента трения – 0,47.

Как известно, в условиях трения без смазочного материала основными факторами, определяющими износостойкость детали, являются твердость легированного слоя и его химический состав. Как видно из приведенных выше данных, благоприятное влияние на коэффициент трения, а следовательно, на эксплуатационные характеристики поверхности оказывает содержание в поверхностном слое боридов молибдена, тантала и карбида бора, обеспечивающих образование вторичных структур, разделяющих поверхности трения и предотвращающие схватывание.

Параметры лазерной обработки и легирование оказывают влияние и на весовой износ (рис. 5.2).

Наименьший весовой износ у покрытий после лазерного легирования ТаВ – 0,005 г при удельной нагрузке на образец 500 МПа и 0,007 г при нагрузке 1000 МПа. Наибольший 0,009 г при удельной нагрузке на образец 500 МПа и 0,012 г при нагрузке 1000 МПа.

Обнаружена следующая тенденция – покрытия, обладающие меньшим коэффициентом трения, обладают наименьшим весовым износом и являются наиболее износостойкими [254].

Из всего перечисленного выше следует, что легирование боридом тантала увеличило теплоустойчивость покрытий [249], приводило к измельчению зерна [251] и повышению микротвердости. Кроме того, покрытие после лазерного легирования ТаВ может работать в качестве твердой смазки [249]. Из этого следует, что данное покрытие хорошо зарекомендовало себя при трении без смазочного материала с удельным нагрузке в 500 МПа, а также и при удельной нагрузке 1000 МПа, что позволяет рекомендовать его для работы в условиях трения без смазочного материала и повышенных давлений.

Процесс изнашивания покрытия включает в себя усталостное изнашивание более мягкой составляющей – железной матрицы, обнажение более твердых составляющих карбидоборидной фазы и их последующее выкрашивание. Хорошую информацию о состоянии и качестве покрытия может дать визуальное изучение поверхностей

износа. Учитывая, что трение сопровождается разрушением поверхности, такие исследования целесообразно выполнять с использованием растровой электронной микроскопии.

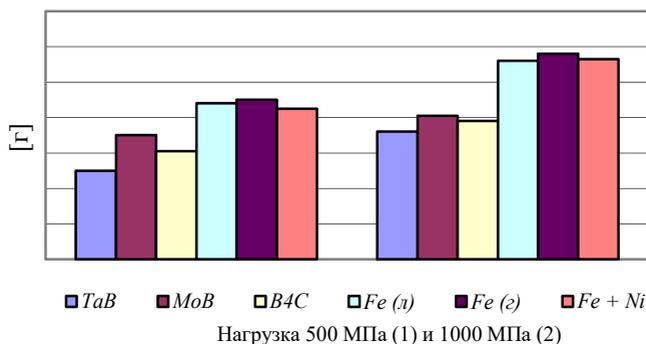


Рис. 5.2. Весовой износ при трении без смазочного материала

TaB – для образцов после лазерного легирования TaB

MoB – для образцов после лазерного легирования MoB

B₄C – для образцов после лазерного легирования B₄C

Fe – для образцов после лазерного оплавления порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф

Fe + Ni – для образцов после оплавления горелкой двойного слоя порошка

ПР–Х4Г2Р4С2Ф (нижний слой) и ПГ–СР4 (верхний слой)

Из приведенных рисунков видно, что наибольшая повреждаемость имеет место при трении сплавов без добавок (рис. 5.3, а, б). Происходит относительно интенсивное изнашивание поверхности материала с образованием царапин и характерным пластическим деформированием.

Железная матрица постепенно вырабатывается с последующим выкрашиванием карбидоборидной фазы (см. рис. 5.3, а, б). В оплавленных лазерным излучением покрытиях железная матрица находится в неравновесных условиях с более высокой степенью пересыщения, а карбидная фаза измельчена по сравнению с газопламенным напылением (см. рис. 5.3, б). Поэтому в процессе изнашивания начинают усиливаться процессы упругого оттеснения материала.

Как уже указывалось выше, карбидные добавки в основном приводят к упрочнению матрицы с одновременным увеличением количества упрочняющей фазы, что изменяет характер изношенной по-

верхности. Так при трении сплавов с добавками (рис. 5.3, в) преобладает упругое отгеснение материала.

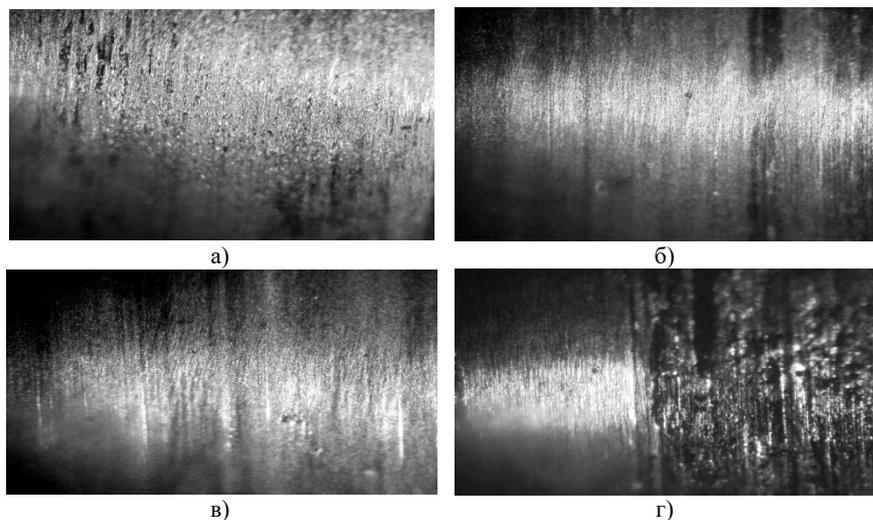


Рис. 5.3. Топография поверхности износа
в условиях трения без смазочного материала:
а – при удельной нагрузке 500 МПа, оплавление горелкой ($\times 400$);
б – оплавление лазером без легирования ($\times 400$); *в*) лазерное легирование W_4C ;
г – при удельной нагрузке 1000 МПа, приложенной к покрытию,
оплавленному лазером без легирования ($\times 400$)

В опыте с трением без смазочного материала, при удельной нагрузке 1000 МПа не наступил износ, однако поверхность образцов была повреждена (рис. 5.3, г), что привело к завершению исследований. В начале, а также в процессе проведения опыта, момент трения составлял около $5 \text{ Н} \cdot \text{м}$. А в заключительной фазе, во время уничтожения образца, момент трения составлял от $5,2 \text{ Н} \cdot \text{м}$ до $8,5 \text{ Н} \cdot \text{м}$. На фотографии ясно видны трещины либо царапины, возникшие в результате проведения опыта. Трещины могли возникнуть в результате большой удельной нагрузки (1000 МПа), приложенной во время проведения опыта, а также по причине отсутствия смазывающего средства. По всей вероятности это связано с тем, что при трении образцов повышается их температура и на поверхности про-

исходит разрушение пленок окислов без последующей их регенерации. Это приводит к интенсивному износу, а также резкому ухудшению качества поверхностей и поверхностных слоев, и как следствие, к износу схватыванием с последующим катастрофическим разрушением образцов [272].

Проведенный анализ формирования покрытий из высокобористых сплавов на основе железа в процессе лазерной обработки позволил их рекомендовать в качестве износостойких, т.к. варьирование режимами оплавления позволяет формировать покрытия с высоким уровнем физико-механических свойств. Однако, необходимо обеспечить их сочетание с достаточным уровнем эксплуатационных характеристик, а именно износостойкости, исследования которой проводились в условиях, характерных для работы деталей машин, при которых имеют место наиболее распространенные виды износа: в условиях трения со смазкой и при абразивном изнашивании.

Исследования показали, что на износостойкость покрытий оказывает влияние характер структуры, регулируемой режимами лазерной обработки, контактная нагрузка, способ оплавления газотермического покрытия, а также его химический состав.

Варьирование режимами лазерной обработки, обеспечивающее управление структурой и свойствами покрытий, оказывает существенное влияние и на их износ (рис. 5.4).

Так, при большом энергокладе, характеризуемом высокими значениями плотности мощности и низкими значениями скорости, формируется грубая дендритная структура с пониженными значениями физико-механических свойств, и соответственно износ таких покрытий в условиях трения со смазкой высок. В зависимости от скорости перемещения лазерного луча износостойкость защитных покрытий изменяется в соответствии с их твердостью. До формирования квазиэвтектических структур, твердость которых наивысшая, при увеличении V износ поверхностей уменьшается, что особенно четко прослеживается при больших q , а при дальнейшем увеличении скорости практически не изменяется пока упрочняющая боридная фаза мелкодисперсна. При скоростях $V > 5,25$ мм/с происходит укрупнение упрочняющей фазы, и несмотря на повышение микротвердости, твердость покрытий, а соответственно и их износостойкость, уменьшаются, т.к. в этом случае армированность сплава недостаточна.

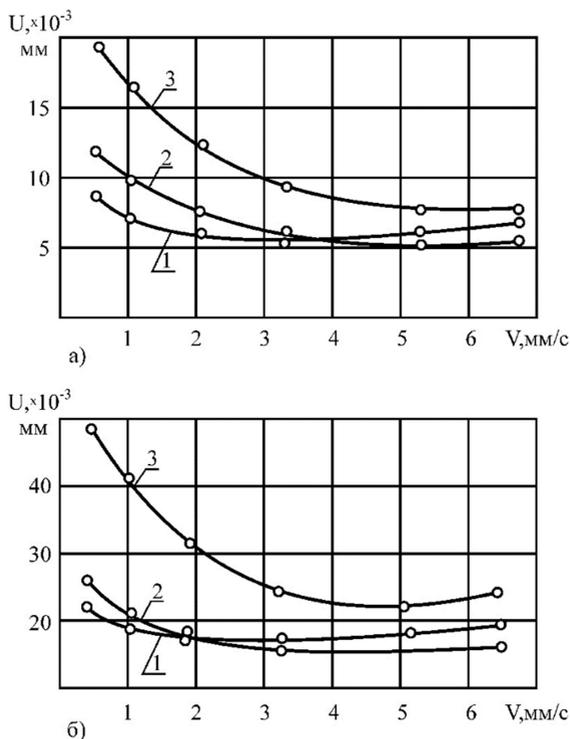


Рис. 5.4. Зависимость износа покрытий от скорости перемещения луча при:
 $1 - q = 1,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$; $2 - q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$; $3 - q = 2,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$,
 при режимах испытаний:
 $a - P = 2,3 \text{ МПа}$, $V = 2,8 \text{ м/с}$; $б - P = 6,9 \text{ МПа}$, $V = 2,8 \text{ м/с}$

Однако, при учете изменения плотности мощности лазерного излучения при оптимальных режимах оплавления, обеспечивающих высокие свойства покрытий, такое соответствие твердости и износостойкости не соблюдается. Так, покрытия, формируемые при $q = 1,1 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$ и $V = 2,08 \text{ мм/с}$, с твердостью HRC 67 изнашиваются несколько больше, чем покрытия с HRC 62 ($q = 1,6 \times 10^8 \text{ Вт/м}^2$, $V = 3,33 \text{ мм/с}$). А при увеличении контактной нагрузки наряду с общим увеличением износа покрытий это несоответствие еще ощущаемей, что связано с увеличением хрупкости твердых сплавов и отсутствием в них прочной структурной связи.

На износостойкость покрытий влияет также состав сплава и особенно количество основного легирующего элемента бора. Из рис. 5.5 видно, что при любых режимах оплавления наивысшей износостойкостью обладает сплав ПР–53, имеющий наибольшее количество B (5,7%), а, значит, и наибольшее количество упрочняющей фазы, с уменьшением которых уменьшается не только твердость, но и износостойкость покрытий.

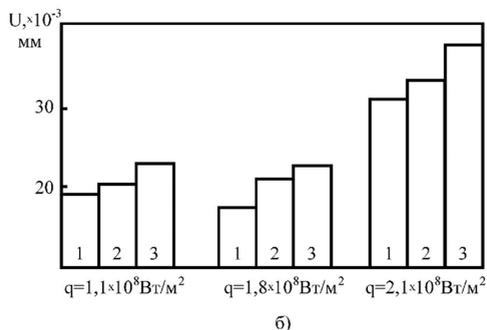
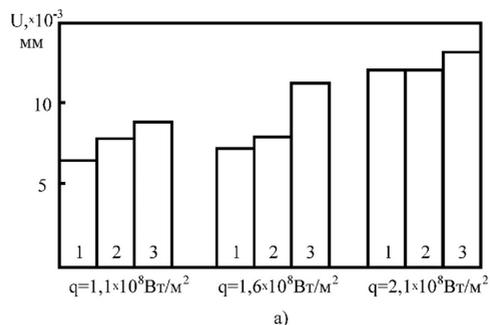


Рис. 5.5. Износ покрытий из сплавов:
 1 – ПР–53; 2 – ПР–36; 3 – ПР–52, оплавленных
 со скоростью $V = 2,08$ мм/с при режимах испытаний:
 а – $P = 2,3$ МПа, $V = 2,8$ м/с; б – $P = 6,9$ МПа, $V = 2,8$ м/с

На рис. 5.6, 5.7 представлены результаты исследований относительной износостойкости защитных покрытий при различных методах их создания. Лазерное оплавление приводит к измельчению структурных составляющих, пересыщению матрицы легирующими элементами, ее текстурированию.

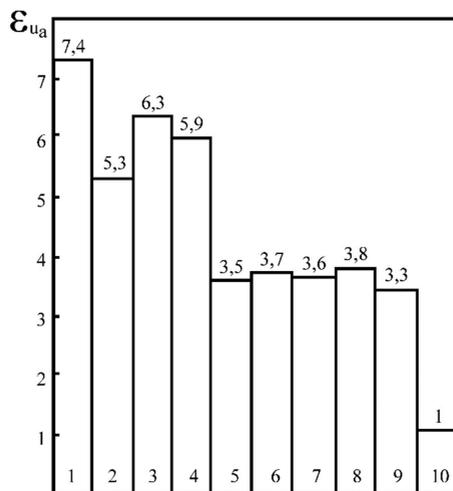


Рис. 5.6. Относительная износостойкость покрытий при лазерном оплавлении:
 1 – ПР–53; 2 – ПР–52; 3 – ПР–36; 4 – ПГ–СР4, при оплавлении газовой горелкой;
 5 – ПР–53; 6 – ПР–52; 7 – ПР–36; 8 – ПГ–СР4; 9 – индукционная наплавка сплава
 ПР–53; 10 – сталь 45 HRC 47–49

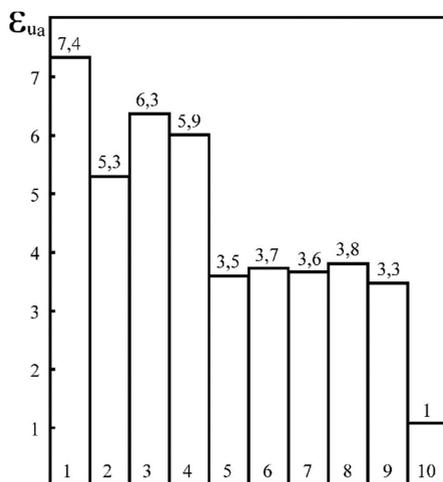


Рис. 5.7. Относительная износостойкость покрытий при абразивном износе при лазерном оплавлении:
 1 – ПР–53; 2 – ПР–52; 3 – ПР–36; 4 – ПГ–СР4, при оплавлении газовой горелкой;
 5 – ПР–53; 6 – ПР–52; 7 – ПР–36; 8 – ПГ–СР4; 9 – индукционная наплавка сплава
 ПР–53; 10 – сталь 45 HRC 47–49

Поэтому такие покрытия обладают износостойкостью в 1,5–2 раза большей, чем покрытия, оплавленные газовой горелкой или же нанесенные методом наплавки.

Дополнительное легирование сплавов улучшает и износостойкость получаемых защитных покрытий. Были исследованы сплавы, дополнительно легированные цирконием и кальцием, составы которых приведены в табл. 5.7.

Таблица 5.7. Составы покрытий с дополнительным легированием

№ сплава	C	Si	Mn	Cr	B	V	Al	Cu	Ca	Zr	Fe
1	0,7	1,2	0,43	3,1	4,3	0,53	2,0	0,05	0,05	0,3	остальное
2	1,0	8,0	1,50	0,08	2,9	1,7	1,0	1,0	0,08	0,2	остальное
3	1,23	2,8	2,54	4,54	1,5	3,0	0,05	2,0	0,1	0,1	остальное

Положительное влияние на износостойкость сказывается в том, что цирконий и кальций, являясь поверхностно-активными элементами, тормозят диффузию атомов в граничной зоне износа. Износостойкость исследуемых покрытий тем больше, чем больше содержание в них бора. Однако для сплава № 1, у которого бора на 1,4 % меньше по сравнению со сплавом ПР–53, величина ϵ_u практически такая же, а по сравнению со сплавом с 4 % бора – в 1,3 раза выше (рис. 5.8).

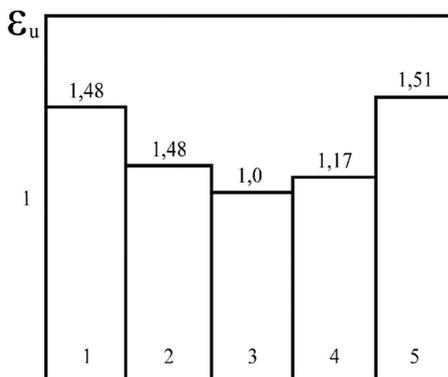


Рис. 5.8. Относительная износостойкость покрытий сплавов: 1 – сплав № 1; 2 – сплав № 2; 3 – сплав № 3; 4 – сплав с 4 % В; 5 – сплав ПР–53

5.1.2. Особенности изнашивания при наличии смазочного материала

Одной из функций смазки является разделение трущихся поверхностей. Смазка образует между трущимися поверхностями промежуточный слой, при этом процесс трения без смазочного материала двух твердых тел заменяется процессом внутреннего трения в самом смазочном веществе [152–154].

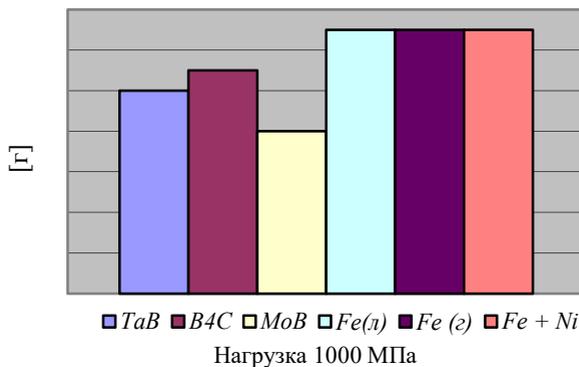


Рис. 5.9. Коэффициент трения при трении со смазочным материалом при удельной нагрузке 1000 МПа:

TaB – для образцов после лазерного легирования TaB; MoB – для образцов после лазерного легирования MoB; B₄C – для образцов после лазерного легирования B₄C; Fe(l) – для образцов после лазерного оплавления порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф; Fe – для образцов после оплавления горелкой порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф; Fe + Ni – для образцов после оплавления горелкой двойного слоя порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф (нижний слой) и ПГ–СР4 (верхний слой)

Смазка резко в 3,6–4 раза снижает коэффициент трения (рис. 5.9) по сравнению с трением без смазочного материала. При удельной нагрузке 1000 МПа наименьший коэффициент трения у покрытий после легирования MoB – 0,1. Далее по возрастающей – 0,11 после легирования B₄C, 0,12 – легирование TaB. У покрытий, оплавленных лазером без легирования (см. рис. 5.9, Fe (л)) и горелкой однослойного (см. рис. 5.9, Fe) и двухслойного (рис. 5.9, Fe + Ni) наблюдается одинаковый коэффициент трения – 0,13.

Наименьшим весовым износом обладает покрытие после лазерного легирования MoB – 0,0008 г, наибольший у покрытий оплавленных лазером без легирования (рис. 5.10, Fe (л)) и горелкой однослойного (см. рис. 5.10, Fe) и двухслойного (см. рис. 5.10, Fe + Ni) наблюдается одинаковый коэффициент трения – 0,0013 г.

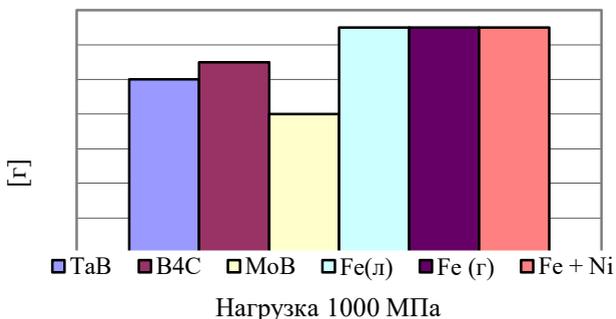


Рис. 5.10. Весовой износ образцов при трении со смазочным материалом при удельной нагрузке 1000 МПа:

TaB – для образцов после лазерного легирования TaB; MoB – для образцов после лазерного легирования MoB; B₄C – для образцов после лазерного легирования B₄C; Fe (л) – для образцов после лазерного оплавления порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф; Fe – для образцов после оплавления горелкой порошка ПР–Х4Г2Р4С2Ф; Fe + Ni – для образцов после оплавления горелкой двойного слоя порошка

Наименьшим коэффициентом трения и самым износостойким в условиях трения со смазочным материалом обладает покрытие после лазерного легирования боридом молибдена.

Объяснением этому может послужить то, что лазерное легирование покрытий на железной основе боридом молибдена увеличивает их теплоустойчивость. Это немаловажно при повышенных нагрузках на образец. Кроме того, молибден, взаимодействуя с кислородом воздуха и смазкой, образует оксид молибдена, дополнительно снижающие коэффициент трения [254, 277–279].

Следовательно, покрытие после лазерного легирования боридом молибдена можно рекомендовать для работы в условиях трения со смазочным материалом при повышенных давлениях.

Из всего перечисленного выше следует, что варьирование режимами лазерной обработки и дополнительное легирование обеспечи-

ло управление структурой и свойствами покрытий, оказывало существенное влияние на их износ. В зависимости от скорости луча лазера износостойкость защитных покрытий изменяется – в соответствии с их твердостью.

С увеличением скорости луча лазера произошло измельчение структуры, рост микротвердости покрытий, что и привело к уменьшению коэффициента трения, а, следовательно, и к увеличению износостойкости покрытий в условиях трения без и со смазочным материалом.

Дополнительное легирование боридом тантала повысило износостойкость покрытий в условиях трения без смазочного материала при повышенных давлениях. Лазерное легирование боридом молибдена увеличило износостойкость покрытий в условиях трения со смазочным материалом и повышенных давлений на образец. Что касается легирования карбидом бора, то при повышенной удельной нагрузке (1000 МПа) произошло разрушение твердых карбидных частиц, приведшее к понижению износостойкости покрытий.

В условиях трения со смазкой при небольшой контактной нагрузке износостойкость покрытий из исследуемых самофлюсующихся сплавов на основе железа, оплавленных лазерным излучением, соответствует износостойкости покрытий из традиционных дефинитных никельхромборкремниевых сплавов, например, ПР–Н70Х17С4Р4, а в случае абразивного износа превышает значения последних. Это дает право для использования более дешевых боридных эвтектических сплавов на основе железа ПР–Х4Г2Р4С2 ФВД в качестве материалов, применяемых для упрочнения деталей машин, работающих без ударных нагрузок, путем создания защитных покрытий с помощью лазерного оплавления.

5.2. Исследование относительной коррозионной стойкости железных покрытий

Упрочняемые поверхности рабочих колес нефтяных насосов работают в непосредственном контакте с нефтью, которая содержит минерализованную пластовую воду в том или ином количестве, а агрессивность нефти и определяется коррозионными свойствами воды, а также растворенными солями и газами [203].

Износостойкость сплавов в агрессивных жидкостях в большей степени зависит от ее коррозионной стойкости, чем от физико-механических характеристик [280], поэтому нами были проведены исследования коррозионной стойкости применяемых железных сплавов относительно стали 25Л, из которой изготавливаются рабочие колеса магистральных нефтяных насосов;

В табл. 5.8 приведены значения потенциалов и токов коррозии исследуемых сплавов в 3 % NaCl, а на рис. 5.11 приведены соответствующие анодные и катодные поляризационные кривые выполненные в тафельных координатах.

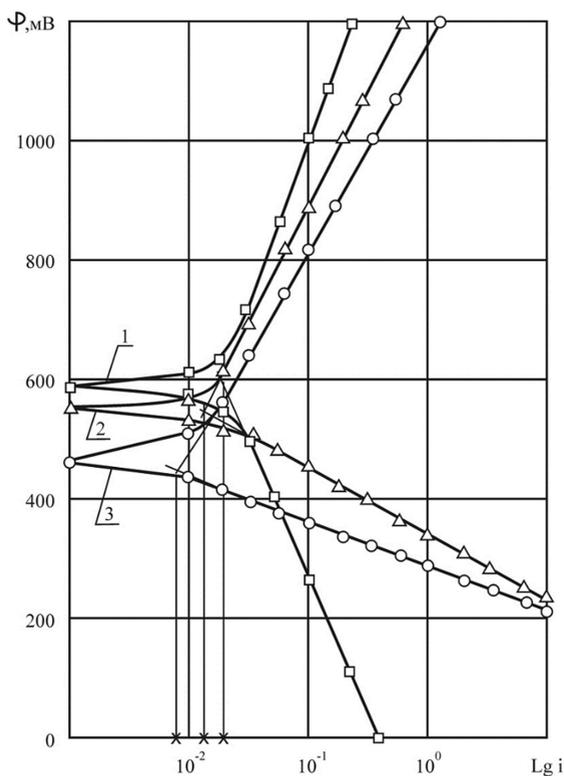


Рис. 5.11. Анодные и катодные поляризационные кривые материалов:
1 – сталь 25Л; 2 – сплав ПР-36; 3 – сплав ПР-53

Таблица 5.8. Потенциалы коррозии сплавов на основе железа, ϕ , мВ

i mA	Сталь 25 Л		Сплав ПР-36		Сплав ПР-53	
	анод	катод	анод	катод	анод	катод
1	2	3	4	5	6	7
0	590	590	558	558	458	458
0,01	581	605	540	585	438	508
0,02	567	625	528	608	425	565
0,03	499	713	508	687	398	637
0,06	403	900	485	853	369	752
0,1	260	1015	458	930	352	841
0,18	125	1080	420	1020	343	893
0,3	35	1210	401	1069	334	1001
0,6	—	—	361	1162	318	1067
1	—	—	348	—	301	1198
1,8	—	—	342	—	272	—
3	—	—	310	—	261	—
6	—	—	290	—	245	—
10	—	—	279	—	237	—

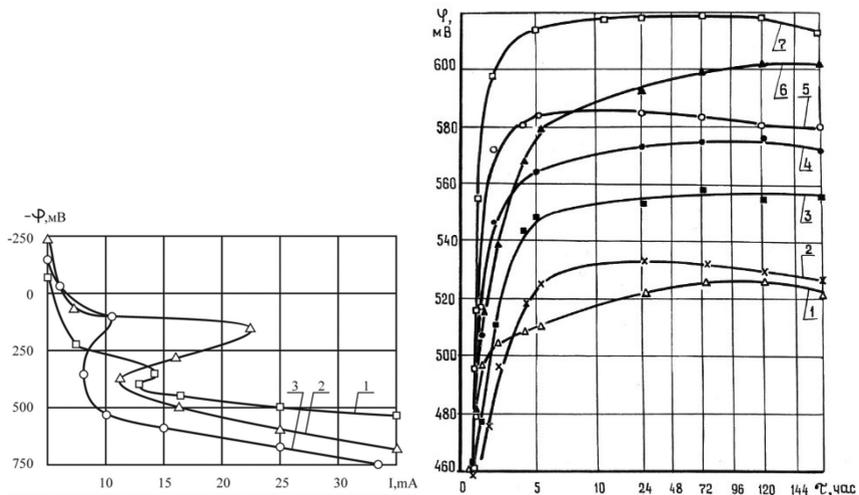


Рис. 5.12. Поляризационные кривые материалов:
1 – сталь 25Л; 2 – сплав ПР-36; 3 – сплав ПР-53

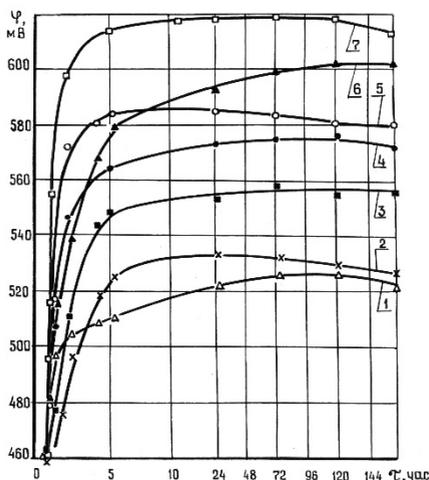


Рис. 5.13. Изменение стационарных потенциалов сплавов в 3 % NaCl:
 1 – сплав ПР–56 (13,5 %); 2 – сплав ПР–55 (10,95 %); 3 – сплав ПР–53;
 4 – сплав ПР–36; 5 – сплав ПР–52; 6 – сталь 45; 7 – сталь 25Л

Полученные методом линейной экстраполяции прямолинейных участков тафельных кривых логарифмы токов коррозии для материалов сталь 25Л, ПР–36 и ПР–53 соответственно равны $2,8 \cdot 10^{-1}$; $1,3 \cdot 10^{-1}$; $9,0 \cdot 10^{-1}$. Сравнение полученных результатов показывает, что исследуемые сплавы обладают лучшей коррозионной стойкостью в среде 3 % NaCl по сравнению со сталью 25Л. Поляризационные кривые материалов в 5 % NaOH приведены на рис. 5.12. На анодных кривых сплавов ПР–53, ПР–36 наблюдаются участки пассивации. У материала ПР–53 пассивация наблюдается в более широком интервале значений потенциалов. Ток активного растворения и ток полной пассивации у этого сплава в 1,5–2 раза меньше чем у ПР–36 и стали 25Л, что свидетельствует о его лучшей коррозионной стойкости. Анализ кривых показывает, что при потенциалах менее 300 мВ стойкость применяемых сплавов ниже, чем у стали. При значениях более 300 мВ она превосходит стойкость стали в щелочной среде. Нами были проведены также исследования изменения стационарного потенциала в 3 % NaCl, результаты которых представлены на рис. 5.9. Из графиков видно, что стационарные потенциалы исследуемых сплавов в 1,3–1,8 раза меньше, чем

у сравниваемых сталей относительно начального значения, что также свидетельствует об их лучшей коррозионной стойкости в данной среде. При увеличении содержания хрома в материале покрытия стационарный потенциал соответственно уменьшается.

5.3. Определение оптимальных размерных параметров покрытия и обмазки под последующее лазерное оплавление

Проведенный анализ показал, что получение слоя под лазерное легирование является наиболее перспективным методом для последующего нанесения легирующих веществ с лазерным оплавлением полученного композиционного покрытия. Процесс плазменного напыления является наиболее универсальным и дает возможность наносить покрытия на изделия сложной формы.

Как известно, структура, фазовый состав и свойства зон легирования зависят не только от энергетических параметров излучения, но и определяются типом и количеством насыщающего элемента, то есть толщиной слоя обмазки.

Решение вопроса о выборе оптимальных размерных параметров процесса лазерного оплавления включает такие аспекты, как выбор оптимальной толщины напыленного слоя и выбор режимов лазерной обработки, обеспечивающих качественное оплавление защитных покрытий.

Толщина наносимого покрытия должна быть минимальной с учетом стоимости порошка, а также того, что при увеличении толщины покрытия возрастает склонность его к растрескиванию и отслаиванию. Общая минимальная толщина определяется следующим образом:

$$H_{\text{покр}} = \delta_{\text{и}} + \delta_{\text{уст}} + \delta_R + \delta_{\text{ус}}, \quad (5.1)$$

где $\delta_{\text{и}}$ – величина допуска на износ, $\delta_{\text{уст}}$ – величина погрешности установки детали, δ_R – припуск для снятия, $\delta_{\text{ус}}$ – величина усадки покрытия.

Для деталей, работающих в узлах трения машин, нефтехимических насосах, как правило, величина допустимого износа не превышает 0,1–0,2 мм.

Толщина защитного покрытия в любой точке рабочей поверхности должна превышать величину допустимого износа из-за того, что в некоторых случаях износ распределяется неравномерно по периметру рабочей поверхности. Деталь, предназначенную под восстановление, с учетом возможного эксцентриситета необходимо проточить для обеспечения равномерности припуска. С учетом приведенных соображений величина $\delta_{и}$ принималась равной 0,3 мм. Величина погрешности установки детали $\delta_{уст}$ включает сумму радиальных погрешностей установки при протачивании изношенной детали и при протачивании оплавленного покрытия. Величину $\delta_{уст}$ приняли равной не менее 0,1 мм.

Проведенными исследованиями установлено, что при лазерном оплавлении кривизна оплавляемой поверхности практически не влияет как на параметры шероховатости, так и на величину усадки. Это можно объяснить тем, что диаметр ванны расплава, изменяющейся в пределах от 1 до 5 мм, значительно меньше радиуса кривизны исследованных образцов. Величина усадки покрытий с добавками легирующих элементов $\delta_{ус} = 0,25\%$.

При лазерном оплавлении газотермических покрытий формирование микрорельефа подчиняется в первую очередь условиям образования и поведения ванны расплава, возникающей при воздействии лазерного излучения на поверхность покрытия. Поэтому величина шероховатости в значительной степени определяется вязкостью расплава, степенью его перегрева, коэффициентом поверхностного натяжения, что во многом зависит от химического состава.

Из всего изложенного выше следует, что минимальная толщина необходимого для восстановления изношенной поверхности напыляемого слоя может быть определена следующим образом:

$$H_{\text{покр}} = \delta_{и} + \delta_{уст} + \delta_R + \delta_{ус} = \delta_{и} + \delta_{ус} T + \delta_R + \delta_{ус} + 0,25. \quad (5.2)$$

Отсюда

$$H_{\text{покр}} = \frac{\delta_{и} + \delta_{уст} + \delta_R}{0,75} = \frac{0,3 + 0,1 + 0,05}{0,75} = 0,6 \text{ мм} . \quad (5.3)$$

С учетом того, что при определении припуска использовались максимальные значения составляющих, а погрешность напыления, составляет порядка 0,1 мм, то рекомендуемая толщина слоя для напыления под последующее лазерное оплавление составляет $0,7 \pm 0,05$ мм.

При выборе оптимальной толщины обмазки учитывался тот факт, что в модифицирующей обмазке значительной толщины при воздействии лазерного луча будет происходить перегрев сопровождающийся окислением и испарением. Слишком малая толщина обмазки не обеспечит заметного количества упрочняющей фазы и требуемого эффекта.

Толщина слоя обмазки выбрана из следующих соображений: слишком малая толщина обмазки (менее 0,1 мм) не обеспечивает заметного увеличения количества упрочняющей фазы и не обеспечивает требуемого эффекта. Если слой имеет значительную толщину, вследствие невысокой теплопроводности нанесенной обмазки при воздействии луча лазера в нем будет иметь место значительный перегрев, сопровождающийся испарением и окислением. Оптимальная толщина обмазки составила 0,03–0,2 мм. Измерение толщины наносимой обмазки осуществлялось магнитным толщиномером МТ–40 НЦ.

К покрытиям, нанесенным на деталь и оплавленных лазерным лучом, предъявляются требования по прочности сцепления покрытия и основы, которая является фактором, лимитирующим их применение. Рассмотрим более подробно влияние режимов лазерной обработки на прочность сцепления покрытия и основы порошковых покрытий на клеевой основе.

5.4. Разработка математической модели и экспериментальные исследования влияния параметров лазерной обработки и концентрации бора на прочность сцепления покрытия и основы

Существующие методы нанесения порошковых смесей на клеевой основе од оплавление лазером описаны в работах [64, 154]. Способы и режимы нанесения и оплавления покрытий представлены в главе 2.

Покрытия, нанесенные на детали, в процессе эксплуатации подвергаются воздействию механических нагрузок, а прочность сцепления лимитирует их применение. Лазерная обработка клеевых по-

крытый позволяет повысить прочность сцепления с максимальным сохранением исходной структуры и свойств порошка. Для оценки работоспособности изделия подвергаются испытаниям на отрыв по ГОСТ 14760–69 «Метод определения прочности при отрыве».

Фактором, лимитирующим прочность сцепления покрытия и основы газотермических покрытий из самофлюсующихся сплавов на основе железа, является раскисление окисных пленок между покрытием и основой и установление химических связей. Время, необходимое для раскисления оксидов железа при $T = 1300\text{--}1500\text{ К}$, составляет $0,75\text{--}0,9\text{ с}$ [189].

На основе кинетики образования квазихимических сил [281–283] оценена прочность сцепления покрытия с основой исходя из модели, в соответствии с которой процессы протекают только в области, примыкающей к пятну расплава протяженностью $\Delta x = dl$ (рис. 5.14, 5.15). Положения, лежащие в основе данной модели, подробнее описаны в работе [283].

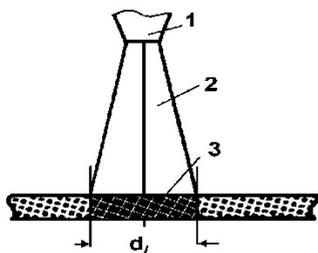


Рис. 5.14. Схема расположения луча лазера и оплаваемого им покрытия:
1 – лазер; 2 – луч; 3 – расплав

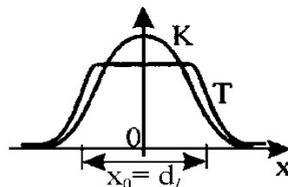


Рис. 5.15. Изменение константы скорости квазихимических связей в зависимости от координаты x луча лазера

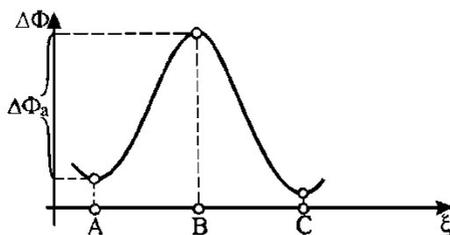


Рис. 5.16. Зависимость термодинамического потенциала Гиббса образования квазихимических связей от координаты реакции ξ

На рис. 5.15 показано, что константа скорости образования квазихимических связей K заметно отлична от нуля только в области пятна, поскольку экспоненциально зависит от температуры

$$K = \frac{1}{\tau_a} \exp\left(-\frac{\Delta\Phi_a}{kT_k}\right), \Delta\Phi_a = \Delta u_a - T\Delta S_a + P_e \Omega, \quad (5.4)$$

где K – константа скорости образования квазихимических связей в области пятна лазера; $\frac{1}{\tau_a}$ – частота атомных колебаний в кристаллической решетке металла; $\Delta\Phi_a$ – энергия активации, т.е. изменение термодинамического потенциала Гиббса, отнесенное к атомному объему Ω , в котором протекает процесс образования прочных квазихимических связей между парами атомов M частицы покрытия и D основы; k – постоянная Больцмана; T – температура в области пятна лазера; ΔS_a – изменение энтропии; P_e – внешнее давление в области контакта луча лазера и покрытия, ГПа; Ω_a – атомный объем.

Для оценки температуры в области пятна лазера можно воспользоваться величиной баланса тепловых потоков от лазера и в покрытии.

Имеем

$$q_e = \frac{N_{ef}}{\pi(d_l/2)^2}, q_{\Pi} = \lambda_{\Pi} \frac{T - T_0}{d_l/2}, q_{\Pi} = q_e, \quad (5.5)$$

где q_e – величина баланса тепловых потоков от лазера; N_{ef} – эффективная мощность, передаваемая слою покрытия, превращаемая в тепло, с поправкой на потери (т.е. мощность, непосредственно передаваемая слою покрытия); d_l – диаметр луча лазера, мм; q_{Π} – величина баланса тепловых потоков в покрытии; λ_{Π} – коэффициент теплопроводности покрытия; T – температура в области пятна лазера; T_0 – температура в центре пятна, К.

Из (5.5) следует:

$$T = T_0 + \frac{2N_{ef}}{\pi \cdot \lambda_{\Pi} \cdot d_l} = T_0 + T. \quad (5.6)$$

Для точной оценки температуры в области контакта частиц с основой можно воспользоваться известным соотношением [281, 282]:

$$T_k = \frac{b_{\Pi}T + b_oT_o}{b_{\Pi} + b_o}, \quad (5.7)$$

где T_k – температура в области контакта частиц покрытия с основой; b_o – коэффициент аккумуляции теплоты для основы; b_{Π} – коэффициент аккумуляции теплоты для покрытия;

$$\text{В (5.7) } b_{\Pi} = \sqrt{\rho_{\Pi}C_{\Pi}\lambda_{\Pi}}, \quad b_o = \sqrt{\rho_oC_o\lambda_o},$$

где ρ_{Π} – плотность покрытия; C_o – теплоемкость основы; C_{Π} – теплоемкость покрытия;

Сущность используемой нами модели состоит в следующем. В частицах покрытия атомы M за счет высокой температуры частиц (5.6) в области лазерного пятна находятся в активированном состоянии с ненасыщенными межуатомными связями, а атомы основы D связаны попарно так, что на каждую пару атомов частицы $2M$ приходится пара D_2 , связанных атомов в решетке металла основы. Это состояние пар атомов $2M + D_2$ на рис. 5.16 представлено точкой A . Чтобы разорвать связь в паре D_2 системе атомов $2M + D_2$ требуется преодолеть потенциальный барьер $\Delta\Phi$ вдоль координаты реакции ξ . Активированному состоянию системы $2M + 2D$ отвечает на рис. 5.16 точка B . Необходимая системе энергия активации $\Delta\Phi$ получается за счет тепловой флуктуации в системе при достаточно высокой температуре контакта (5.7). В системе атомов $2M + 2D$ становится возможным формирование прочных квазихимических связей, и она переходит в состояние, показанное на рис. 5.15 точкой C . Имеем здесь состояние $2MD$.

Сказанное соответствует топохимической реакции [281]:



Если ввести концентрацию СМД связанных пар атомов частицы покрытия и основы, то скорость протекания ее можно выразить уравнением

$$\frac{d_l C_{MD}}{dt} = (1 - C_{MD})K, \quad (5.9)$$

где dl – диаметр луча лазера, мм.

В (5.9) константа скорости реакции (5.8) представлена уравнением (5.4). Учитывая, что реакция (5.8) протекает вдоль лазерного пятна, т.е. вдоль координаты x , как это показано на рис. 5.15, имеем:

$$\frac{dC_{MD}}{dt} = \frac{dC_{MD}}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{dC_{MD}}{dx} v. \quad (5.10)$$

В выражении (5.4) можно приближенно принять, разлагая $\Delta\Phi_a$ по малым значениям ΔF_a и $t = x/v$:

$$\Delta\Phi_a \approx \Delta\Phi_0 + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial F}\right)_0 \Delta F_a + \left(\frac{\partial\Phi}{\partial t}\right)_0 t. \quad (5.11)$$

Здесь ΔF_a – площадь области контакта для системы атомов $2M + 2D$, $-\Delta\dot{E}_\partial = \frac{\partial\Phi}{\partial t} < 0$ – диссипация термодинамической энергии $\Delta\Phi_a$ за счет вязких процессов в области пятна. Для диссипативной функции $\Delta\dot{E}_\partial$:

$$\Delta\dot{E}_\partial = \frac{1}{2} \sigma_{\alpha\beta} \dot{\epsilon}_{\alpha\beta}, \quad (5.12)$$

где $\Delta\dot{E}_\partial$ – диссипация термодинамической энергии; $\sigma_{\alpha\beta}$ – тензор вязких напряжений ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$), Па; $\dot{\epsilon}_{\alpha\beta}$ – тензор скорости вязких деформаций в металле s^{-1} .

Далее, как известно:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial F} = \sigma, \quad (5.13)$$

σ – коэффициент поверхностного натяжения, который согласно [283] будет равен

$$\sigma = \sigma_0 - \sigma_1 C_B, \quad (5.14)$$

где C_B – концентрация бора, σ_0 – коэффициент поверхностного натяжения без учета примеси бора, Дж/м².

Интегрируя (5.9) с учетом разложения (5.11), имеем

$$-\ln(1 - C_{MX}) \approx 2K_0 \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta \dot{E}_\partial d_l}{kT_k} \frac{d_l}{2v}\right) \cdot \frac{kT_k}{\Delta \dot{E}_\partial}. \quad (5.15)$$

где v – обобщенная скорость движения луча лазера относительно детали, м/с;

Здесь

$$K_0 = \frac{1}{\tau_a} \exp\left(-\frac{\Delta \Phi_a}{kT_k} - \frac{\sigma_0 \Delta F_a}{kT_k} - \frac{\sigma_1 C_B \Delta F_a}{kT_k}\right). \quad (5.16)$$

Далее можно принять, что $C_{MD} \ll 1$

$$-\ln(1 - C_{MD}) \approx C_{MD}, \quad (5.17)$$

а также разложить в ряд для малых значений аргумента

$$2 \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta \dot{E}_\partial d_l}{kT_k} \frac{d_l}{2v}\right) \approx \frac{\Delta \dot{E}_\partial d_l}{kT_k} \frac{d_l}{v} + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta \dot{E}_\partial d_l}{kT_k} \frac{d_l}{2v}\right)^3 + \dots \quad (5.18)$$

Представляется естественным, что [263], для сцепления покрытия с основой

$$\sigma_c / \sigma_{\max} = C_{MD}, \quad (5.19)$$

где σ_{\max} – максимальная прочность сцепления покрытия и основы, МПа; σ_c – прочность сцепления покрытия и основы, МПа.

Тогда находим окончательно

$$\sigma_c \approx \sigma_{c\max} K_0 \left(\frac{d_l}{v} + \dots \right). \quad (5.20)$$

Из всего вышеперечисленного следует, что с увеличением скорости луча лазера растет количество бора в покрытии и уменьшается прочность сцепления покрытия и основы. Теоретические данные нуждаются в экспериментальной проверке.

Экспериментальная часть. В процессе исследования прочности сцепления покрытия и основы наблюдался адгезионный и адгезионно – когезионный характер разрывов образцов (когда покрытие отрывалось полностью либо часть его оставалась на штифте), причем первый случай характерен для больших скоростей луча лазера.

Разрушение покрытия начиналось с кромок покрытия [206], где меньше толщина клеевого слоя и существуют дефекты, т.е. нет удовлетворительного контакта клея с материалом. В этих местах концентрируются значительные напряжения. С увеличением нагрузки в них возникают микротрещины, которые постепенно распространяются к центру склеивания. Когда число микротрещин достигает определенного уровня, создаются условия для их соединения в трещину значительных размеров, что приводит к разрушению [117, 192, 284].

В плазменных покрытиях после оплавления лазером без легирования максимальное значение $\sigma_{\text{сц}} = 166$ МПа наблюдалось при минимальной скорости луча лазера $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с (см. табл. 5.8, образец № 9), с повышением скорости луча лазера до $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с $\sigma_{\text{сц}} = 113$ МПа (образец № 11). Это связано с сокращением времени нахождения детали в зоне лазерного нагрева.

Минимальное значение $\sigma_{\text{сц}} = 31$ МПа – у плазменных покрытий без оплавления лазером из-за наличия пор и большого количества окисных пленок (образец № 13).

Наибольшая прочность сцепления покрытия и основы $\sigma_{\text{сц}}$ у клеевых покрытий, легированных B_4C , наблюдалась при $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м и $k_1 = 0,8$, а именно 142 МПа (образец № 1). Покрытие находится в зоне воздействия луча лазера достаточно долго и успевает полностью проплавиться. С увеличением коэффициента перекрытия до 1,2 прочность сцепления покрытия и основы снизилась до 114 МПа (образец № 5). Это связано, по-видимому, с расфокусировкой луча.

Таблица 5.9. Зависимость $\sigma_{\text{сц}}$ от режимов обработки

№ образца	Вид, режимы обработки и код			$\sigma_{\text{сц}}$, МПа
	V , м/с (X_1)	d , м (X_2)	k (X_3)	
	Клеевые покрытия, оплавленные лазером			
1	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	142
2	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	83
3	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	110
4	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,8	65
5	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	114
6	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	62
7	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	98
8	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	1,2	50
13	Плазменное покрытие без оплавления			
	–	–	–	31
	Плазменное покрытие, оплавленное лазером			
9	$0,8 \cdot 10^{-3}$	1	0,8	166
10	$1,67 \cdot 10^{-3}$	1	0,8	129
11	$5 \cdot 10^{-3}$	1	0,8	113
12	Плазменное покрытие, оплавленное горелкой			142

При $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ м и $k_1 = 0,8$ $\sigma_{\text{сц}}$ уменьшилась до 110 МПа (образец № 3). Это связано, по-видимому, с уменьшением энерговыклада. При той же скорости и том же диаметре луча лазера, но при увеличении коэффициента перекрытия до 1,2 (образец № 7) $\sigma_{\text{сц}}$ уменьшилась до 98 МПа. С повышением скорости луча лазера до $V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с при $d_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м и $k_1 = 0,8$ (образец № 2) $\sigma_{\text{сц}}$ снизилась до 83 МПа. Это связано с тем, что время нахождения покрытия в зоне лазерного воздействия уменьшилось. При той же скорости и том же диаметре луча, но с увеличением коэффициента пере-

крытия до 1,2 (образец № 6), $\sigma_{\text{сц}}$ снизилась до 62 МПа. При $V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ м и $k_1 = 0,8$ (образец № 4) $\sigma_{\text{сц}}$ уменьшилась до 65 МПа. На максимальных значениях скорости, диаметра и коэффициента перекрытия $V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ м/с, $d_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ мм и $k_2 = 1,2$ (образец № 8) $\sigma_{\text{сц}}$ клеевых покрытий минимальна – 50 МПа.

Полученная модель поверхности отклика позволила судить о степени влияния параметров X_1 – X_3 на прочность сцепления покрытия и основы Y при лазерном легировании клеевых покрытий

$$Y = 90,8 - 25,167X_1 - 9,833X_2 - 10X_3 - 3,25X_2X_3. \quad (5.21)$$

В качестве основных входных параметров были приняты технологические параметры лазерной обработки: X_1 – нормированное значение скорости луча лазера, м/с, X_2 – нормированное значение диаметра луча лазера в месте соприкосновения с поверхностью материала, м; X_3 – нормированное значение коэффициента перекрытия лазерных дорожек.

Построены зависимости прочности сцепления покрытия и основы после лазерного легирования В₄С от коэффициента перекрытия $k = 0,8, 1,0$ и $1,2$ (рис. 5.17). Отчетливо видна зависимость прочности сцепления от параметров лазерной обработки для клеевых покрытий, легированных В₄С: с повышением скорости луча лазера $\sigma_{\text{сц}}$ уменьшилась. При $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с время нахождения покрытия в зоне лазерного нагрева больше, оно успело достаточно проплавиться, и содержащийся в нем бор в сочетании с железом образовали дополнительное количество эвтектики Fe–В, которая залечивает поры и трещины, что приводит к повышению прочности сцепления покрытия и основы до 142 МПа. С повышением скорости до $V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$ и $q = 1,01 \cdot 10^9$ Вт/м² сократилось время нахождения детали в зоне лазерного нагрева, образовалось недостаточное количество эвтектики, которая не успела залечить все поры трещины, тем самым уменьшив прочность сцепления до 50 МПа. Увеличение диаметра луча до $3 \cdot 10^{-3}$ м вследствие его расфокусировки уменьшило энерговыклад, покрытие проплавилось слабее и $\sigma_{\text{сц}}$ стала меньше, чем при $d_1 = 1 \cdot 10^{-3}$ м. Обработка покрытий с коэффициентом перекрытия 0,8 из-за наложения лазерных дорожек одной на другую привело к дополнительному переплаву покрытия, увеличившему $\sigma_{\text{сц}}$. Для плазменных покрытий без оплавления $\sigma_{\text{сц}}$ наимень-

шая, из-за трещин, крупных сфероподобных полостей и мелких пор, а также большого количества окисных пленок. У плазменных покрытий, оплавленных лазерным излучением, с уменьшением скорости обработки $\sigma_{\text{сц}}$ повысилась. В случае испытаний плазменных покрытий, оплавленных горелкой, $\sigma_{\text{сц}}$ зависела от выбранных режимов оплавления несколько меньше, чем после оплавления лучом лазера.

Из всего перечисленного выше следует, что наибольшее влияние на прочность сцепления покрытия и основы клеевых покрытий оказала скорость луча лазера. Увеличение скорости привело к резкому, в 1,97–2,07 раза снижению прочности сцепления покрытия и основы [284].

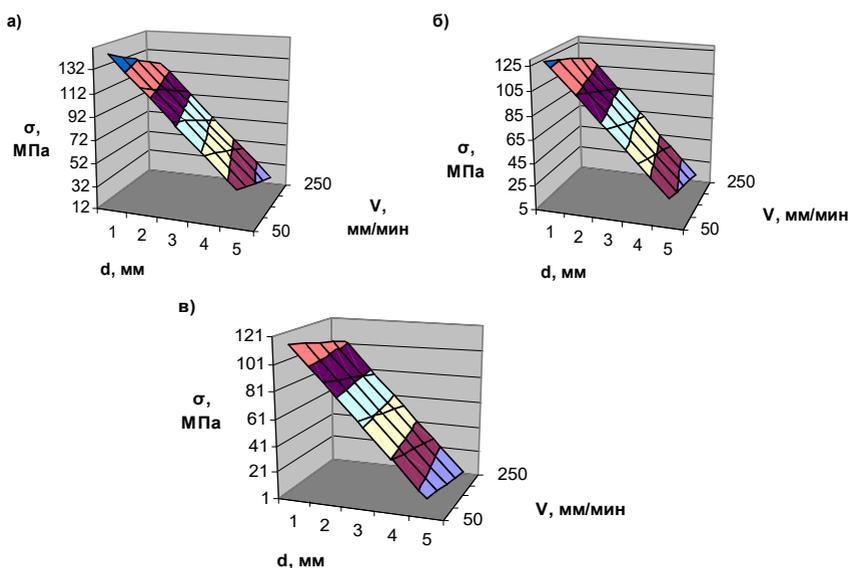


Рис. 5.17. Зависимости прочности сцепления покрытия и основы покрытия от параметров лазерной обработки после лазерного легирования V_4C
 $a - k_1 = 0,8, b - k = 1, c - k_2 = 1,2$

На свойства покрытий, как известно, оказывает влияние не только прочность сцепления покрытия и основы, но и их фазовый состав, особенно количество упрочняющей фазы. Данные рентгеноструктурного анализа клеевых, плазменных покрытий после оплавления лазерным лучом и горелкой представлены в табл. 5.9 и 5.10.

Таблица 5.10. Состав фаз клеевых покрытий после лазерного легирования В₄С

Фазы	Режимы обработки			
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_1 = 0,8$
Fe	27,3	34,4	33,1	37,8
Бориды Fe	29,5	27,1	27,9	27,1
Карбид Fe	11,5	8,5	10,1	11,6
Карбиды V, Cr, В ₄ С	23,3	21,9	22,1	19,3
Бориды Cr	8,4	8,1	6,7	4,2
Н, МПа	1136	1313	1223	1210
Фазы	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$	$V_3 = 2,5 \cdot 10^{-3}$ $d_2 = 3,0 \cdot 10^{-3}$ $k_2 = 1,2$
Fe	30,6	29,3	30,7	28,3
Бориды Fe	28,6	25,1	29,1	22,3
Карбид Fe	8,4	9,7	13,0	9,0
Карбиды V, Cr, В ₄ С	25,8	23,3	23,6	26,3
Бориды Cr	6,3	12,6	3,7	14,0
Н, МПа	1180	1285	1243	1386

Таблица 5.11. Состав фаз в зависимости от режимов обработки для оплавленных горелкой и лазером плазменных покрытий без легирования (при $d_1 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ м, $k_1 = 0,8$)

Фазы	Режимы обработки			
	Покрытия, оплавленные лазером			Покрытия, оплавленные горелкой
	$V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$	$V_2 = 1,67 \cdot 10^{-3}$	$V_5 = 5 \cdot 10^{-3}$	
Fe	56,2	55,7	55,8	27,6
Бориды Fe	13,9	14,9	14,0	16,8
Карбид Fe	7,1	7,5	7,6	10,4
Карбиды V, Cr, В ₄ С	12,7	14,5	15,6	27,0
Бориды	8,6	10,4	7,0	16,7
Н, МПа	939	1050	1121	1015

Из табл. 5.9– 5.11 следует, что с повышением скорости луча лазера, ростом диаметра луча и коэффициента перекрытия уменьшилось количество боридов железа, а также прочность сцепления покрытия и основы ссц. Теоретически и экспериментально установлено, что, варьируя параметрами лазерной обработки (плотностью мощности на единицу покрытия и скоростью движения луча лазера относительно

детали, а также количеством бора в покрытии), можно добиться различных прочностей сцепления с основой, позволивших получить покрытия для работы на разных стадиях технологического цикла [145, 284]. По ГОСТ 1588 – 93 для стали 40 $\sigma_{\text{в}} = 560$ МПа.

Концентрацию СМД связанных пар атомов покрытия и основы найдем по формуле (5.9)

$$C_{\text{МД}} = \sigma_{\text{с}} / \sigma_{\text{max}},$$

где σ_{max} – максимальная прочность сцепления покрытия и основы, МПа; $\sigma_{\text{с}}$ – прочность сцепления покрытия и основы, МПа;

Расчетные значения СМД: 0,25 0,15 0,19 0,12 0,20 0,11 0,18 0,09. На рис. 5.18 приведены графические зависимости прочности сцепления.

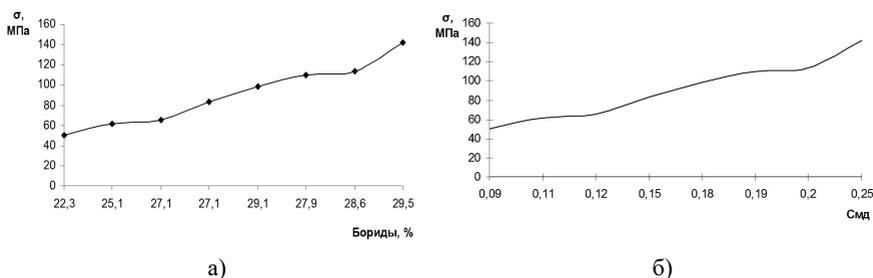


Рис. 5.18. Зависимость прочности сцепления и основы
а – от концентрации боридов в покрытии,
б – от концентрации связанных пар атомов покрытия и основы

5.5. Исследование влияния режимов лазерного оплавления на микрогеометрию покрытий

Помимо микротвердости, важной характеристикой поверхности, обработанной лазерным лучом, является ее микрогеометрия (параметр R_a). Поскольку для лазерного упрочнения и легирования наиболее перспективны контактные поверхности различных деталей, очень важно знать влияние параметров процесса на микрогеометрию обработанной поверхности [112, 285]. Этими параметрами при непрерывной обработке являются плотность мощности (мощность излучения – q , размеры фокального пятна – d), скорость луча лазера – V , коэффициент перекрытия лазерных дорожек – k .

Рассмотрим теперь особенности формирования микрорельефа поверхности, подвергнутой лазерному воздействию. Лазерная дорожка в поперечном сечении обычно имеет форму пика, высота которого зависит от режима обработки. По обе стороны от возвышения дорожки расположены углубления, причем их суммарный объем значительно меньше объема возвышения. Это можно объяснить увеличением объема материала, имеющим место при мартенситных превращениях.

Особенности изменения параметра R_a покрытий необходимо учитывать при выборе оптимальных режимов лазерного оплавления, поскольку знание закономерностей формирования микрорельефа позволяет оперативно управлять качеством поверхности [271].

Оценка проведена по значению параметра R_a . Значение параметра R_a измерено вдоль и поперек лазерной дорожки. Поскольку значение параметра R_a , измеренного поперек дорожек лазерной обработки, служит оценочным параметром, используемым при назначении припуска, большое внимание уделено именно этому параметру.

При малых значениях скорости луча лазера $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с при плотности мощности $q = 1,01 \cdot 10^9$ Вт/м² в случае оплавления плазменных покрытий без легирования среднее арифметическое отклонение R_a имеет наивысшее значение – 0,049 мм. С увеличением скорости до $V_4 = 5 \cdot 10^{-3}$ м/с и $q = 1,01 \cdot 10^9$ Вт/м² значение параметра R_a уменьшилось до 0,039 мм. Для клеевого покрытия без легирования при тех же скоростях луча лазера R_a варьировалось от 50 мкм до 42 мкм.

В случае лазерного легирования плазменных покрытий ТаВ, МоВ и В₄С для проведения эксперимента был выбран план $N = 23$ для трех качественных факторов (скорость луча лазера, диаметр луча, коэффициент перекрытия).

Результаты планируемого эксперимента обработаны на ЭВМ. Полученные уравнения регрессии приведены в табл. 5.12.

Таблица 5.12. Уравнения регрессии, связывающие параметр R_a оплавленной поверхности и режимы лазерной обработки

Легирующий элемент	Уравнения регрессии	Параметр R_a , мкм
ТаВ	$Y = 0,055 - 0,0102 X_1 - 0,0055 X_2 + +0,0048 X_3 - 0,001 X_1 X_3 + 0,0015 X_1 X_2 X_3$	45–54
МоВ	$Y = 0,06 - 0,0079 X_1 - 0,00588 X_2 + +0,0011 X_3 - 0,00188 X_1 X_2 + 0,0006 X_1 X_2 X_3$	46–70
В ₄ С	$Y = 0,056 - 0,0066 X_1 - 0,00388 X_2 + 0,0011 X_3$	34–50

По уравнениям регрессии построены зависимости параметра R_a от параметров лазерного легирования (рис. 5.19).

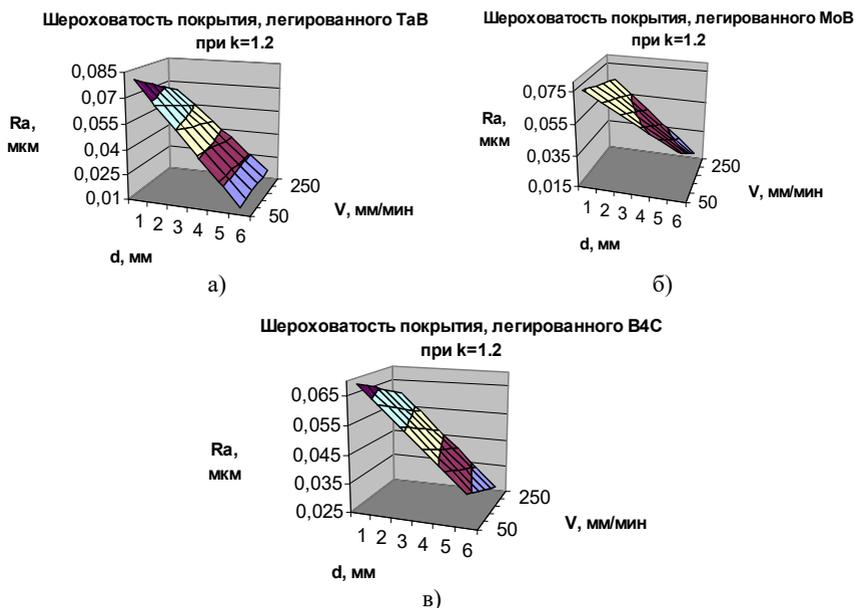


Рис. 5.19. Параметр R_a покрытий после лазерного легирования

Четко прослежена общая закономерность – с увеличением скорости луча лазера, диаметра луча значение параметра R_a уменьшается. Уменьшение высоты неровностей поверхности с ростом скорости луча лазера связано с интенсификацией процессов испарения. Увеличение диаметра луча уменьшает шероховатость поверхности. По-видимому, это связано с уменьшением плотности мощности при увеличении степени расфокусирования луча.

Коэффициент перекрытия не оказывает заметного влияния на параметр R_a оплавленных покрытий. При обработке с коэффициентом перекрытия 0,8 при наложении второй дорожки происходит оплавление первичного «гребешка» и образование вторичного ближе к центру первой дорожки. В результате рельеф поверхности представляет собой чередование «первичных» впадин и «вторич-

ных» гребешков. Но не замечено какого-либо существенного изменения микронеровностей.

Установлено, что параметр R_a зависит не только от лазерной обработки, но и от состава легирующего компонента. Это произошло из-за того, что чем сильнее легирующие компоненты снизили коэффициент поверхностного натяжения, тем меньшие, вследствие термокапиллярного эффекта образовавшиеся после остывания обрабатываемой поверхности микронеровности. Параметр R_a изменялся от 49 мкм в покрытиях без легирования до 34 мкм в покрытиях после B_4C . Из всего перечисленного выше следует: максимальный припуск на механическую обработку необходим после лазерного оплавления клеевых покрытий без легирования, а минимальный – после лазерного легирования карбидом бора [109].

5.6. Исследование влияния параметров лазерной обработки на пористость покрытий и ударную вязкость

Получаемые плазменным напылением покрытия обладают относительно высокой пористостью и недостаточной прочностью сцепления с основой и, как правило, представляют собой пористый конгломерат, состоящий из металла и окислов. Во время эксплуатации напыленных деталей поры, поглощая смазку, облегчают условия трения деталей, работающих со смазочным материалом. Однако с увеличением количества пор в материале значительно ухудшаются его механические свойства: пластичность, вязкость и др. Одним из методов устранения указанных недостатков является применение лазерной обработки [93, 127, 200, 286].

Проведенный количественный анализ показал, что пористость покрытий без оплавления максимальна – 36–40 %. Уменьшение пористости достигнуто оплавлением покрытия лучом лазера. Варьируя скоростями луча лазера, получили различные ее значения. Наименьших значений пористость достигла при $V_1 = 0,83 \cdot 10^{-3}$ м/с. При этом на поверхности покрытия образовалась расплавленная ванна, которая, имея повышенную жидкотекучесть благодаря высокой температуре, устремилась к основе и растворила лежащие ниже частицы порошка. Содержащийся в покрытии бор в сочетании с железом повысил жидкотекучесть расплава. Образовалось дополнительное количество эвтектики Fe–B, которая, свободно перемещаясь

между дендритами железа, закристаллизовалась в последнюю очередь, залечивала зарождающиеся поры и трещины, тем самым снизила склонность сплава к порообразованию и трещинообразованию.

С возрастанием скорости лазерного луча пористость увеличилась. Это связано с тем, что эвтектика Fe+W не успела залечить все поры. С увеличением диаметра пятна лазерного луча от $1,0 \cdot 10^{-3}$ м до $5,0 \cdot 10^{-3}$ м при одинаковой скорости луча лазера $V_2 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с также возросла пористость. Это связано с тем, что с увеличением диаметра пятна уменьшается энерговыклад.

На рис. 5.20 показаны структуры плазменных покрытий без оплавления (рис. 5.20, а) и после оплавления лазером (рис. 5.20, б).

В покрытиях после плазменного напыления видны поры, отслоения покрытия от основы, говорящие о недостаточности установленных химических связей.

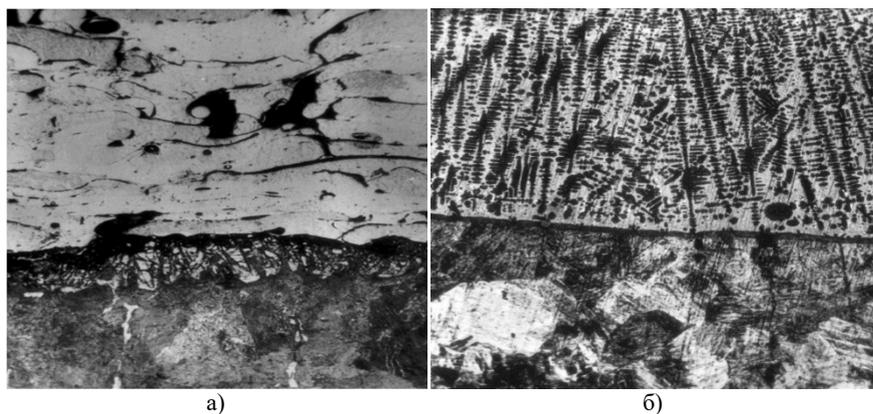


Рис. 5.20. Микроструктуры покрытий
(а) напыление порошка ПР-Х4Г2Р4С2Ф без оплавления ($\times 200$);
(б) оплавление порошка ПР-Х4Г2Р4С2Ф
при скорости движения лазерного луча $V_l = 0,83 \cdot 10^{-3}$ ($\times 400$)

Микроструктуру оплавленных лазером покрытий можно охарактеризовать как литую равновесную структуру с осями дендритов первого, второго и третьего порядков. Это свидетельствует о том, что покрытие пребывало достаточно долго в зоне лазерного облучения и в нем произошло перераспределение элементов. Упрочня-

ющая фаза в виде дендритов, которые ориентированы под углом в 45° в направлении теплоотода, пронизала все покрытие.

Рассмотрим кинетику нарастания плотности напыленного слоя с оплавлением его поверхности. Для этого используем кинетическое уравнение [52]:

$$\Delta F = F(\Pi) - F(\Pi_0) = (A_1 - A_2) \cdot (1 - \exp^{-\frac{1}{\tau}}) P_C \tau + A_2 P_C t, \quad (5.22)$$

где ΔF – функция кинематического закона уплотнения; $F(\Pi_0)$ – функция начальной пористости; $F(\Pi)$ – функция конечной пористости; A_1, A_2 – кинетические константы процесса припекания слоя; τ – время жизни активной ($i = 1$) подсистемы; P_C – внешнее давление на слой; $t \approx \frac{d}{v}$ – среднее время припекания в области лазерного пятна.

Функцию пористости $F(\Pi)$ согласно [52] записали в виде:

$$F(\Pi) = \Pi - \ln \Pi, \quad (5.23)$$

а величину $\frac{t}{\tau}$ как

$$\frac{t}{\tau} \approx \frac{d}{V\tau}, \quad (5.24)$$

где V – скорость перемещения луча;

В уравнениях (5.22)–(5.24) A_1, A_2 – кинетические константы процесса припекания слоя, причем:

$$A_i = A_{i0} \cdot \exp^{-\frac{E_{ai}}{kT}} \quad (5.25)$$

Тогда уравнение (5.22) примет вид

$$\Delta F = C_i (1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) + C_2 t, \quad (5.26)$$

где C_1, C_2, C_3 – вероятностное состояние порошковой среды, находящейся в состоянии активности. $C_1 + C_2 + C_3 = 1$, C_1 быстро убывает по закону радиоактивного распада и стремится к нулю $C_1 \rightarrow 0$, при этом $C_2 \approx 0$.

Результаты вычислений на основании проведенных экспериментов приведены в табл. 5.13. Отметим, что средняя температура в области слоя покрытия принята за температуру спекания $T \approx 1509$ К.

Таблица 5.13. Зависимость пористости покрытия от скорости и температуры диаметра пятна лазерного луча ($d=1 \cdot 10^{-3}$ м, $C_1 = 0,48$, $C_2 = 1,046$, $\tau = 0,057$ с)

Номер опыта	$V \cdot 10^{-3} \frac{i}{\dot{n}}$	$\Pi_{\text{эксп}}$	$\Pi_{\text{теор}}$
1	0,83	0,05	0,05
2	1,70	0,10	0,10
3	3,33	0,13	0,14
4	5,00	0,16	0,16

Далее рассмотрим второй случай, когда при неизменной скорости луча лазера V и неизменной его мощности увеличивается диаметр пятна d .

Чтобы изучить кинетику уплотнения, за основу расчетов приняли формулу

$$\Delta F(\Pi) \approx A \cdot \exp \frac{-E_0}{kT} pt. \quad (5.27)$$

Здесь $\frac{t}{\tau}$ определено согласно (5.24), а для расчета температуры слоя используется приближенное соотношение, учитывающее диаметр источника теплоты [287]:

$$T \approx \frac{2N_{\text{eff}}}{\pi\lambda d} + T_0. \quad (5.28)$$

Теперь выражение (5.27) примет вид

$$\ln[\Delta(\Pi)] = C_1 - \frac{C_2 d}{C_3 + T_0 d} + \ln\left(\frac{d}{v}\right). \quad (5.29)$$

Результаты вычислений пористости согласно (5.28) и в сопоставлении их с экспериментом показали, что при $C_1 = 1,79$, $C_2 = 1696,7$, $C_3 = 1,206$ и $V_5 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ м/с они различны лишь для $d = 4 \cdot 10^{-3}$ м и составляют $P_{\text{эксп}} = 0,14$ и $P_{\text{теор}} = 0,15$, а для диаметров лазерного луча $1 \cdot 10^{-3}$ м, $2 \cdot 10^{-3}$ м, $3 \cdot 10^{-3}$ м, $5 \cdot 10^{-3}$ м они одинаковы и равны 0,1, 0,11, 0,13, и 0,16 соответственно. Как видим, результаты сопоставления $P_{\text{эксп}}$ и $P_{\text{теор}}$ вполне удовлетворительные.

На рис. 5.21 представлены теоретические и экспериментальные зависимости пористости от скорости луча лазера.

Как видно из представленного рисунка, получено удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических данных.

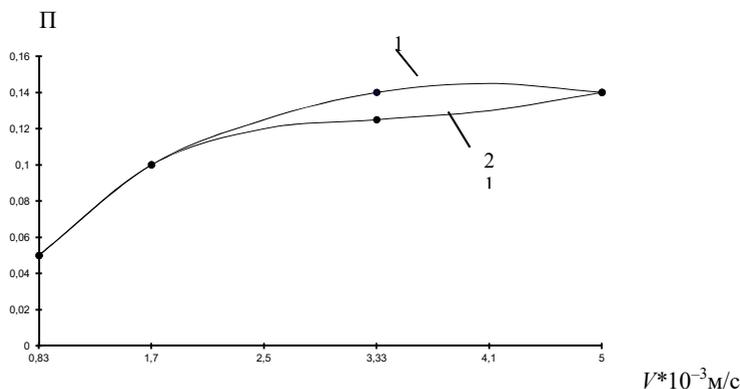


Рис. 5.21. Зависимость пористости оплавленных покрытий от скорости движения лазерного луча:
1 – теория; 2 – эксперимент V , м/с

Экспериментально и теоретически установлено, что пористость плазменных покрытий возросла с увеличением скорости детали относительно лазерного луча и диаметра луча от 1 до 16 %.

Механизм, объясняющий зависимость пористости от скорости луча лазера, по-видимому, следующий. Бор и кремний, содержащийся в порошке, способствуют раскислению окисных пленок, образовавшихся при напылении на основе и на частицах порошка, выведению кислорода в виде боросиликатного шлака и формированию монолитного покрытия, понижая пористость. С повышением скоро-

сти до $5 \cdot 10^{-3}$ м/с окисные пленки не успевают раскислиться, что и приводит к повышению пористости до 16 %.

Влияние дополнительного легирования железного сплава на ударную вязкость. Покрытия из боросодержащих железных сплавов, как показали проведенные исследования, имеют высокую твердость и износостойкость. Однако их недостаточная прочность, обусловленная хрупкостью структурных составляющих и отсутствием необходимой структурной связи между эвтектикой и матрицей, сдерживает их широкое применение.

Для повышения ударной вязкости таких материалов нами был разработан сплав [288], соотношение компонентов которого приведено в табл. 5.14, дополнительно легированный кальцием и цирконием.

Таблица 5.14. Состав покрытия с повышенной ударной вязкостью

№ сплава	C	Si	Mn	Cr	B	V	Al	Cu	Ca	Zr	Fe
1	0,7	1,2	0,43	3,1	4,3	0,53	2,0	0,05	0,05	0,3	остальное
2	1,0	8,0	1,50	0,08	2,9	1,7	1,0	1,0	0,08	0,2	остальное
3	1,23	2,8	2,54	4,54	1,5	3,0	0,05	2,0	0,1	0,1	остальное

В присутствии циркония и кальция структура сплава приобретает мелкодисперсное строение с заметно очищенными межзеренными границами. Кроме того, наблюдается более равномерное распределение боридов и карбидов в сплаве и снижается общее содержание неметаллических включений, газов, серы и фосфора. Все это способствует повышению ударной вязкости, что видно из рис. 5.5. Данные приведены для сплавов, выплавленных в индукционной печи на основной футеровке, Наибольшей ударной вязкостью $d = 0,22$ кг·м/мм² обладает сплав № 1 с наибольшим содержанием циркония (0,3 %), что в 2,2 раза выше по сравнению с соответствующим сплавом ПР–Х4Г2Р4С2 ФВД с 4 % содержанием основного легирующего элемента бора.

Для оплавленных лазерным излучением покрытий проводились относительные исследования ударной вязкости (ϵ_d), из которых следует, что для предложенного сплава ϵ_d в 2–2,5 раза выше, чем для сплава ПР–53 (рис. 5.22).

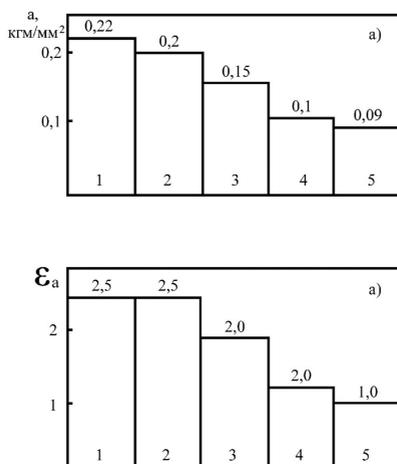


Рис. 5.22. Ударная вязкость литых сплавов (а), относительная ударная вязкость оплавленных покрытий (б) из сплавов:
 1 – сплав № 1; 2 – сплав № 2; 3 – сплав № 3; 4 – сплав с 4% В; 5 – сплав ПР-53

Таким образом, дополнительный ввод в состав сплава кальция и циркония обеспечивает повышение по сравнению с исследуемыми материалами ударной вязкости покрытий в 2,0–2,5 раза и возможность получения покрытий с высокой износостойкостью при пониженном содержании бора.

5.7. Практическая реализация разработанных технологий

Для внедрения технологии газотермического напыления самофлюсующихся сплавов на основе железа и последующего лазерного сплавления были выбраны рабочие колеса магистральных нефтяных насосов НМ 3600–230 и НМ 7000–210 и корпуса подшипника насоса НК – 200/120–70.120. Применение лазерного оплавления обусловлено необходимостью сохранить исходное структурное состояние и геометрические характеристики деталей, то есть проводить процесс упрочнения – восстановления без объемного разогрева деталей. Рабочее колесо является наиболее ответственной деталью нефтяных насосов, подверженной действию значительных сил реакции потока и центробежных нагрузок, в результате чего происхо-

дит интенсивный износ наружной поверхности ступицы колеса, являющегося деталью щелевого уплотнения [99]. Износ носит в основном механический характер в результате касания рабочего колеса об уплотнительное кольцо. Однако нельзя не учитывать и влияние нефти на процесс изнашивания.

Восстановление и упрочнение партии рабочих колес магистральных нефтяных насосов. Апробирование технологического процесса осуществляли на Центральной базе производственного обслуживания нефтепровода «Дружба» в г. Гомеле, где создан участок упрочняющей технологии, который оснащен технологической лазерной установкой непрерывного действия ЛГН-702 (рис. 5.23), системой транспортировки излучения и устройства для перемещения упрочненных деталей, изготовленного на базе токарного трубонарезного станка, постом напыления на базе токарного станка 1А95, помещенного в специальном защитном шкафу, установкой плазменного напыления УПУ-ЗД, а также дробеструйной установкой для подготовки поверхности под напыление.

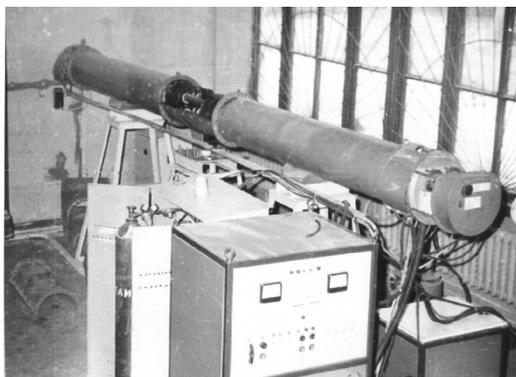


Рис. 5.23. Участок лазерной обработки

Технологический процесс упрочнения – восстановления включает следующие основные операции:

1. Проточка ступицы рабочего колеса на глубину допуска на износ для обеспечения равномерной толщины напыляемого покрытия.

2. Дробеструйная обработка поверхности перед напылением. Она производится дробью ДЧК1, 8 545 ГОСТ 11964–81 и контролируется по эталонным образцам.

3. Плазменное напыление покрытия. Напыление производится не позднее трех часов после подготовки поверхности на режимах, рекомендованных в 3.3. При необходимости поверхность предварительно грунтуется. Время между грунтовкой и окончательным напылением не более трех дней.

4. Проточка ступицы рабочего колеса, установленного на вал ротора, для обеспечения постоянного уровня плотности мощности лазерного излучения.

5. Оплавление покрытия лазерным излучением. Перед оплавлением на поверхность наносят поглощающий слой из тонкодисперсных порошков материала покрытия фракцией 8–13 мкм (а.с. № 1248136). Требуемая мощность излучения устанавливается с помощью измерителя мощности, а контроль поверхности ведется по образцам – свидетелям.

6. Механическая обработка оплавленных покрытий. Для достижения требуемой чистоты защитных покрытий они обтачиваются резцами с режущей частью из Белбора КНБ ТУ2–035–811–81 на режимах:

7. $V_{рез} = 50–110$ м/мин;

8. $S = 0,05–0,07$ мм/об;

9. $t = 0,1–0,3$ мм.

По разработанной технологии лазерного плакирования, включающей предварительное плазменное напыление самофлюсующихся порошковых материалов на основе железа типа ПР–Х4Г2Р4С2ФЮД и последующее оплавление полученных покрытий лазерным излучением, была упрочнена партия рабочих колес магистральных нефтяных насосов (рис. 5.24). Испытания показали увеличение ресурса работы насосов в 1,8–2,5 раза по сравнению с серийными, за счет повышения износостойкости ступиц рабочих колес. В результате снизились темпы роста зазора в щеловом уплотнении и, следовательно, повысился объемный КПД насоса, и снизились затраты на электроэнергию.

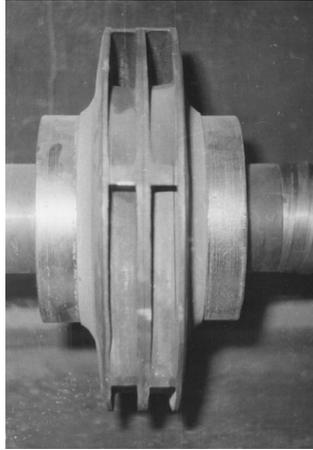


Рис. 5.24. Рабочее колесо магистральных нефтяных насосов

Технологический процесс восстановления корпуса подшипника насоса НК – 200/120 – 70.120. Опытно-промышленную проверку разработанной технологии осуществляли на участке упрочняющий технологии на Мозырском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ). На участке имеется достаточно полный комплект оборудования, позволяющей внедрить технологию, предложенную для повышения надежности и долговечности нефтехимического оборудования. Участок оснащен технологической лазерной установкой непрерывного действия ЛГН–702 на базе токарного станка 1А720 и, установкой плазменного напыления УПУ–3Д с источником питания ИПН, укомплектованной плазмотроном ПП–25, установкой плазменного напыления ТРУ–БПИ.

Важной особенностью ремонта деталей нефтехимического производства являются высокие требования к их качеству, что обусловлено повышенной опасностью производства. В условиях непрерывных технологических процессов отказ оборудования может привести к остановке всего технологического цикла, что приводит к значительным убыткам. Поэтому повышение надежности деталей позволяет снизить количество резервного оборудования.

Перед постановкой на оборудование каждая деталь проходит обязательный дефектоскопический контроль. Поэтому особое значение имеет обеспечение стабильности технологического процесса.

Современные нефтехимические заводы представляют собой комплекс сложных технологических установок, в состав которых входит разнообразное оборудование. Наиболее сложным и быстроизнашивающимся по условиям эксплуатации является оборудование с подвижными узлами. К нему, кроме всех прочих, относятся и центробежные насосы. Они отличаются большой производительностью и соответственно должны обладать высокой надежностью.

Центробежные насосы перекачивают сырую нефть с содержанием серы до 1,5 %, нефтепродукты без твердых включений до 0,2 мм, сжиженные углеводородные газы, а также иные жидкости (аммиачная вода, керосин, парафин и др.).

Ремонтная служба МНПЗ придает особую важность упрочению – восстановлению трех основных типов деталей нефтяных центробежных консольных насосов типа НК, лимитирующих срок их эксплуатации. Это валы и гильзы корпусов шарикоподшипников, а также вращающиеся и неподвижные втулки торцевых уплотнителей.

Период эксплуатации центробежных насосов можно разделить на несколько межремонтных периодов, указанных в табл. 5.15 (по данным МНПЗ).

Таблица 5.15. Межремонтные периоды машинного оборудования

№ п/п	Наименование оборудования	Время работы между ремонтами, час		
		текущими	средними	капитальными
1	Насосы центробежные, перекачивающие неагрессивные нефтепродукты с температурой до 200 °С	3960–4680	11 880–14 040	35 640–42 120
2	Насосы центробежные, перекачивающие неагрессивные нефтепродукты с механическими примесями с температурой до 200 °С	2160–2520	4320–5040	12 960–15 120
3	Насосы центробежные, перекачивающие неагрессивные нефтепродукты с температурой выше 200 °С	2880–3240	8640–9720	34 560–38 800
4	Насосы центробежные, перекачивающие агрессивные нефтепродукты с температурой до 200 °С	1980–2340	3960–4680	15 840–18 720

Окончание табл. 5.15

№ п/п	Наименование оборудования	Время работы между ремонтами, час		
		текущими	средними	капитальными
5	Насосы центробежные, перекачивающие агрессивные нефтепродукты с температурой выше 200 °С	1440–1620	2880–3240	8640–9720
6	Насосы центробежные, перекачивающие кислоты и щелочи, неочищенные от серы, сжиженные газы, фенольную воду	1440–1620	4120–4860	8640–9720

Примечание. Допускается увеличение межремонтного периода машинного оборудования не более чем на 30 % от нормального.

Износ на рабочей поверхности деталей осуществляется сталью по стали в агрессивной среде. В ряде случаев (шейки вала для шарикоподшипников) восстановлению подлежат посадочные места под подшипники, размер которых выходит из допускаемого при распрессовке подшипников во время ремонта.

Валы насосов, перекачивающих неагрессивные нефтепродукты с механическими примесями при температуре до 200 °С, – крупногабаритные и длинномерные детали, работающие в сложных условиях (табл. 5.16). Разработанная технология получения КПП оплавлением модифицирующих обмазок лазерных обмазок лазерным лучом была использована для восстановления шеек валов.

Таблица 5.16. Условия эксплуатации и причины отказа шейки вала

Наименование детали	Шейка вала для шарикоподшипника
Наработки (в тыс. машино – часов)	4–6
Причина отказа	износ шеек вала о перестановки подшипника
Преобладающий характер отказа	постепенный
Величина износа, мм	0,2–0,3
Материал	сталь 40Х ГОСТ 4543–71
Удельное давление на рабочей поверхности, МПа	3,0
Скорость скольжения, м/с	13,1
Рабочая среда и ее характеристика	консистентная смазка литол, температура 60–65 °С
Факторы, влияющие на возникновение отказа	длительная эксплуатация

Для сохранения геометрических характеристик и исходного структурного состояния деталей восстановление производилось при минимальном объемном разогреве вала. Использование лазерного излучения позволило получить покрытия с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных свойств на локальных участках, а дополнительно вводимые модифицирующие добавки способствовали получению покрытий требуемого качества. Чрезвычайно важной в выборе метода явилась возможность управления физико-механическими свойствами поверхностного слоя с целью обеспечения необходимого повышения эксплуатационных свойств.

Разработанная технология включала следующие основные операции:

- проточка поверхности шейки вала на глубину допуска на износ;
- подготовка поверхности (дробеструйная обработка, промывка);
- напыление покрытия;
- оплавление покрытия лазерным лучом;
- чистовая механическая обработка и номинальный размер.

При лазерном оплавлении восстанавливаемых поверхностей использовались модифицирующая обмазка, содержащая V_4C .

Разработанная технология позволяет в широких пределах управлять свойствами получаемых композиционных покрытий. Так, применение при восстановлении корпуса подшипника насоса обмазки определенного состава, содержащей V_4C , позволило увеличить износостойкость восстановленной поверхности в 3 раза. По разработанной технологии восстановлена опытная партия корпусов подшипника насоса НК–200/120–70.120.

Необходимо отметить, что разработанная технология является относительно дорогостоящей. Это вызвано высокой стоимостью лазерных установок и их эксплуатации, а также высокой стоимостью самофлюсующихся сплавов. Поэтому разработанную технологию целесообразно использовать на заводских участках, оснащенных лазерной установкой, и в тех случаях, когда затраты на упрочнение окупаются снижением затрат на ремонт и эксплуатацию оборудования. Применение модифицирующих обмазок практически не удорожает процесс восстановления вследствие малого их расхода.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / под ред. В.Я. Панченко. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 664 с.
2. Девойно, О.Г. Модифицирование поверхности покрытий с использованием лазерного нагрева / О.Г. Девойно, А.С. Калининченко, М.А. Кардаполова – Минск : БНТУ, 2013. – 230 с.
3. Сердобинцев, Ю.П., Схиртладзе А.Г. Лазерная обработка упрочняющих покрытий / Ю.П. Сердобинцев, А.Г. Схиртладзе // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2006. – № 2. – С. 26–31.
4. Чудина, О.В. Выбор материалов и методов упрочнения деталей транспортного машиностроения : учеб. пособие / О.В. Чудина, Г.В. Гладова. – М. : МАДИ, 2015. – 120 с.
5. Белевитин, В.А. Упрочнение и восстановление деталей машин: справочное пособие / В.А. Белевитин, А.В. Суворов. – Челябинск : Изд-во Челяб. гос. пед. ун-та, 2015. – 263 с.
6. Основы трибологии (трение, износ, смазка) / А.В. Чичинадзе [и др.]; под общ. ред. А.В. Чичинадзе : учебник для технических вузов. – 2-изд., переработ. и доп. – М. : Машиностроение, 2001.
7. Герасименко, А.А. Химические методы нанесения металлопокрытий / А.А. Герасименко. – М. : ГосИНТИ, 1978. – 33 с.
8. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий / С.А. Вишенков. – М. : Машиностроение, 1975. – 312 с.
9. Девойно, О.Г. Повышение износостойкости газотермических покрытий из бронзы БрА7Н6Ф лазерным легированием / О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, А.С. Чаус // МиТОМ, № 3, март 2012. – С. 40–45.
10. Газофазное осаждение покрытий из нитрида титана / под ред. О.В. Романа. – М. : Наука и техника, 1983. – 96 с.
11. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование : справ. изд. / А.М. Елисаветский [и др.] ; под ред. А.М. Елисаветского. – М. : Химия, 1992 – 416 с.
12. Feldshtein, E. On the effectiveness of multi-component laser modifying of Fe-based self-fluxing coating with hard particulates / E. Feldshtein, M. Kardapolava, O. Dyachenko // Int. J. Surface and Coatings Technology. – V.307 (2016). – P. 254–261.

13. Армирование газотермического покрытия лазерной наплавкой при формировании композиционного покрытия / О.Г. Девоjno [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века : Сборник трудов XXIII международной научно-технической конференции. – Донецк : МСМ, 2016. – Т. 1. – С. 95–98.

14. On the formation features, microstructure and microhardness of single laser tracks, formed by laser cladding of a NiCrBSi self-fluxing alloy / O.G. Devojno [and etc.] // Optics and Lasers in Engineering (2018), 106. – P. 32–38.

15. Использование сканирующей лазерной обработки для упрочнения чугунных деталей / О.Г. Девоjno [и др.] // Новые технологии и материалы, автоматизация производства : материалы междунаучно-техн. конф. – Брест : БрГТУ, 2016. – С. 167–17.

16. К вопросу упрочнения-восстановления деталей сельскохозяйственной техники методами газотермического напыления / О.Г. Девоjno [и др.] // Современные проблемы освоения новой техники, технологий, организации технического сервиса в АПК : материалы МНТК / редкол.: Н.К. Лисай [и др.]. – Минск : БГАТУ, 2016. – С. 173–177.

17. Степанов, М.В. К вопросу плазменного напыления покрытий с последующим оплавлением / М.В. Степанов, Л.Н. Трушина // Наука без границ. – 2017. – № 12 (17). – С. 40–45.

18. Шах, К.Б. Износостойкость наплавленного металла системы Fe–Cr–C / К.Б. Шах, С. Кумар, Д.К. Дуиведи // Автоматическая сварка. – 2006. – № 11. – С. 27–31.

19. Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки – М. : Машиностроение, 1985. – 239 с.

20. Бохан, С.Г. Расчет некоторых параметров физико-химических процессов образования и разрушения окисных пленок на подложке при газотермическом напылении / С.Г. Бохан, А.Г. Василенко, Л.И. Гречихин // Материалы конф. Теория и практика газотермического нанесения покрытий. – Дмитров, 1985. – С. 66–71.

21. Василенко, А.Г. Выбор материала газотермического покрытия в свете квантово-механических расчетов энергии связи соединения адгезив-подложка / А.Г. Василенко, Л.И. Гречихин, Н.В. Спиридонов // Материалы конф. технологические процессы и оборудование для упрочнения деталей машин, инструмента и технологической оснастки. – Минск, 1985. – С. 27–29.

22. Кречмар, Э. Напыление металлов, керамики и пластмасс / Э. Кречмар – М. : Машиностроение, 1966. – 432 с.
23. Харламов, Ю.А. Детонационно-газовые напылительные струи / Ю.А. Харламов, М.Ю. Харламов. – Луганск : Восточноукр. нац. ун-т им. В. Даля, 2011. – 260 с.
24. Бланк, Е.Д. Разработка и исследование детонационных покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами : дис. ... канд. техн. наук / Е.Д. Бланк. – Санкт-Петербург, 2003. – 133 с.
25. Власов, А.П. Высокочастотная металлизация / А.П. Власов, К.П. Савинков. – М. : Машгиз, 1960. – 127 с.
26. Костржицкий, А.И. Многокомпонентные вакуумные покрытия / А.И. Костржицкий, О.В. Лебединский. – М. : Машиностроение. – 1987. – 208 с.
27. Инженерия поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий / А.В. Белый [и др.]. – Минск : Беларуская навука, 2017. – 457 с.
28. Костиков, В.И. Плазменные покрытия / В.И. Костиков, Ю.А. Шестерин. – М. : Металлургия, 1978. – 159 с.
29. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.
30. Нанесение покрытий плазмой / В.В. Кудинов [и др.]. – М.: Наука. – 1990. – 408 с.
31. Борисов, Ю.С. Современные достижения в области нанесения защитных и упрочняющих покрытий / Ю.С. Борисов // Порошковая металлургия. – Киев, 1993. – № 7. – С. 5–14.
32. Харламов, Ю.А. Газотермическое напыление. Современное состояние и перспективы развития / Ю.А. Харламов, Л.Г. Полонский // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля. – 2016. – № 2 (226). – С. 5–19.
33. Бартенев, С.С. Детонационные покрытия в машиностроении / С.С. Бартенев, Ю.П. Федько, А.М. Григорьев. – Л. : Машиностроение. – 1982. – 215 с.
34. Формирование газотермических покрытий : теория и практика / А.Ф. Ильющенко [и др.] / под общ. ред. А.Ф. Ильющенко. – Минск : Бестпринт. – 2002. – 480 с.

35. Куприянов, И.Л. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления / И.Л. Куприянов, М.А. Геллер – Минск : Наука і тэхніка. – 1990. – 176 с.

36. Плазменно-дуговое напыление износостойких покрытий из композиционных порошков FeV–B₄C / А.П. Мурашов [и др.] // Автоматическая сварка. – 2003. – № 9. – С. 47–49.

37. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ / Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко ; под ред. Р.А. Лидина. – М. : Дрофа, 2008. – 685 с.

38. What is the thermal spraying? 2004. International Thermal Spray Association. Leaflet. – Mode of access : <http://www.mecpl.com/pdf-files/what-is-thermal-spray.pdf/>. – Date of access : 12.05.2016.

39. A Perspective on Plasma Spray Technology / A. Vardelle // Plasma Chemistry and Plasma Processing. May 2015, Vol. 35, Issue 3, P. 491–509.

40. Газотермическое напыление : учеб. пособие / Л.Х. Балдаев [и др.] ; под общ. ред. Л.Х. Балдаева. – М. : Маркет ДС, 2007. – 344 с.

41. Структура и свойства износостойких покрытий : монография / П.А. Витязь [и др.] ; под общ. ред. П.А. Витязя. – Минск : БГАТУ, 2006. – 327 с.

42. Кузьмин, В.И. Плазменное напыление износостойких покрытий из порошков самофлюсующихся сплавов / В.И. Кузьмин [и др.] // Вестник Югр. Гос. Универ, 2015 г. – Вып. 2 (37). – С. 45–52.

43. Кардаполова, М.А. Влияние параметров лазерной обработки и легирующих компонентов на трибологические характеристики покрытий из самофлюсующихся порошков на железной основе / М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко, Е.Э. Фельдштейн // Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов XV междунар. науч.-техн. конф., Донецк, 2008. – Т. 2. – С. 66–69.

44. Стерин, И.С. Машиностроительные материалы. Основы металловедения и термической обработки / И.С. Стерин. – СПб. : Издво Политехника. – 2003. – 343 с.

45. Зуев В.М. Термическая обработка металлов. – М. : Высшая школа. – 1981. – 296 с.

46. Кувалдин, А.Б. Индукционный нагрев ферромагнитной стали / А.Б. Кувалдин – М. : Энергоатомиздат. – 1988. – 200 с.

47. Кардаполова, М.А. Влияние режимов дуплексной обработки на физико-механические свойства сплавов системы Fe–Cr–B–Si / М.А. Кардаполова, О.Г. Девойно, О.В. Дьяченко // Машиностроение : сб. научн. трудов., вып. 21., Т. 1, – Минск : Технопринт. 2005 – С. 381–386.

48. Дьяченко, О.В. Перспективы получения покрытий системы Fe–Cr–B–Si лазерным модифицированием / О.В. Дьяченко, М.А. Кардаполова, О.Г. Девойно // Вестник БрГТУ, Машиностроение, 2005, № 4 (34). – С. 12–15.

49. Центробежное припекание порошковых покрытий при переменных силовых воздействиях / Н.Н. Дорожкин [и др.]. – Минск : Наука і тэхніка, 1993. – С. 140–159.

50. Дорожкин, Н.Н. Получение покрытий методом припекания / Н.Н. Дорожкин, Т.М. Абрамович, В.И. Жорник. – Минск : Наука и техника. – 1980. – 176 с.

51. Устройство для нанесения из металлических порошков на внутренние поверхности чугуновых заготовок / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Математические модели физических процессов – Таганрог, 2005. – Т. 1. – С. 28–36.

52. Дорожкин, Н.Н. Импульсные методы нанесения покрытий / Н.Н. Дорожкин, Т.М. Абрамович, В.К. Ярошевич – Минск : Наука и техника, 1986. – 277 с.

53. Дорожкин, Н.Н. Определение оптимального соотношения размеров частиц порошков при электроконтактном припекании / Н.Н. Дорожкин, В.К. Ярошевич, В.А. Верещагин // Порошковая металлургия. – Вып. 5. – Минск : Вышэйшая школа, 1981. – С. 31–37.

54. Дорожкин, Н.Н. Упрочнение и восстановление деталей машин металлическими порошками / Н.Н. Дорожкин – Минск : Наука и техника. – 1975. – 152 с.

55. Особенности влияния лазерной обработки на свойства композиционных покрытий системы Fe–Cr–B–Si / М.А. Кардаполова [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 12–17 сентября 2005 г. – Донецк, 2005 г. – Т. 2. – С. 53–67.

56. Laser Enhanced Thermal Spray Coatings. – Mode of access : <https://doi.org/10.1002/9781118984239.ch29>. – Date of access : 20.10.2020.

57. Формирование структуры поверхностного слоя при неоднократном лазерном легировании / О.Г. Девойно [и др.] // Инженерно-физический журнал, № 1, январь–февраль, 2003. – Т. 76. – С. 98–102.

58. Создание покрытий на железной основе лазерным легированием / М.А. Кардаполова [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 13–18 сентября 2004 г. – Донецк, 2004 г. – Т. 3. – С. 178–182.

59. Технология и техника прецизионного лазерного модифицирования твердотельных структур / А.П. Достанко [и др.]; под общ. ред. А.П. Достанко, Н.К. Толочко. – Минск : Технопринт, 2002. – 375 с.

60. Астапчик, С.А. Лазерная наплавка на алюминиевые сплавы / С.А. Астапчик, А.Г. Маклаков // Весці АН Беларусі. сер. фіз.-тэхн. навук. – 1990. – № 4. – С. 34–37.

61. Лазерная наплавка на стальные детали с использованием порошковых материалов / С.А. Астапчик [и др.] // Весці АН Беларусі. сер. фіз.-тэхн. навук. – 1990. – № 4. – С. 27–33.

62. Спиридонов, Н.В. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин / Н.В. Спиридонов, О.С. Кобяков, И.Л. Куприянов. – Минск : Выш. школа, 1988. – 155 с.

63. Астапчик, С.А. Высокоэнергетические методы обработки материалов (лазер, электроэрозия, магнитное поле, водяная струя высокого давления, электротермия) / С.А. Астапчик // Весці НАНБ сер. фіз.-тэхн. навук. – 2002. – № 1. – С. 39–48.

64. Паустовский, А.В. Использование лазерного излучения для нанесения и обработки покрытий / А.В. Паустовский, В.П. Ботвинко // Порошковая металлургия. – Киев, 1998. – №1/2. – С. 92–99.

65. Влияние лазерной обработки на кинетику уплотнения покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 4. – С.92–95.

66. On the formation features, microstructure and microhardness of single laser tracks formed by laser cladding of NiCrBSi self-fluxing alloy / O.G. Devojno [and etc.]. – Optics and Lasers in Engineering, 2018. – Vol. 106. – P. 32–38.

67. Дорожкин, Н.Н. Влияние режимов лазерного легирования на микроструктуру и свойства покрытий на железной основе / Н.Н. Дорожкин, М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности

ности и производстве строительных материалов : сб. научн. техн. конф., Минск 26–28 ноября 2003 г. – Минск, 2003. – С. 61–64.

68. Surface Modification by Solid State Processing / ed. R. Miranda. – Woodhead Publishing, 2014. – 210 p.

69. Advances in Laser Materials Processing : Technology, Research and Application / Editors Jonathan Lawrence. John Wiley & Sons, Inc., 2018. – 802 p. – Mode of access : <https://doi.org/10.1016/C2015-0-05718-5>.

70. Григорьянц, А.Г. Лазерная техника и технология : в 7 т. : методы поверхностной лазерной обработки / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов ; под ред. А.Г. Григорьянца. – М. : Высшая школа, 1987. – Т. 3. – 192 с.

71. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов : справочник / Н.Н. Рыкалин [и др.]. – М. : Машиностроение. – 1985. – 496 с.

72. Григорьянц, А.Г. Лазерная техника и технология : в 7 т. : основы лазерного термоупрочнения сплавов / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов / под ред. А.Г. Григорьянца. – М. : Высшая школа, 1988. – Т. 6. – 159 с.

73. Тескер, Е.И. Особенности формирования микроструктуры и свойств поверхностного слоя нормализованной среднеуглеродистой стали 40 при лазерной обработке / Е.И. Тескер, В.А. Гурьев // ФХОМ. – 1993. – № 4. – С. 105–109.

74. Лазерный нагрев и структура стали : атлас микроструктур / В.Д. Садовский [и др.]. – Свердловск, 1989. – 101 с.

75. Gnanamuthu, D.S. Laser Heat Treatment of Iron-Base Alloys / D.S. Gnanamuthu, V.S. Shankar // Proc. Applications of High Power Lasers, Jacobs, R.R., td., 22–23 Jan. 1985. – Los Angeles, CA, SPIE. – V. 5, № 12. – 1985. – P. 56–72.

76. Steen, W.M., Surface Engineering with a Laser / W.M. Steen // Metals and Materials. – Vol. 1, № 12. – 1985 – P. 730–736.

77. Effect Heating Condition in Laser Harding Carbon Steel, Plasma Electron and Laser Beam / Н. Mario [and etc.] // Technology Arata Y., ed., ASM, Metal Park, OH. – 1986. – P. 568–579.

78. Гурьев, В.А. Влияние лазерной обработки на структуру и свойства среднеуглеродистой стали / В.А. Гурьев, Е.И. Тескер, Ф.В. Казак // ФХОМ. – 1999. – № 4. – С.10–15.

79. Тескер, Е.И. Исследование влияния лазерной обработки на ударную вязкость и износостойкость нормализованной углеродистой стали / Е.И. Тескер, В.А. Гурьев // ФХОМ. – 1996. – № 6. – С. 49–55.

80. Кардаполова, М.А. Термическая, химико-термическая и лазерная обработка сталей и титановых сплавов : межвуз. сб. науч. тр. / М.А. Кардаполова., О.Г. Девойно, В.Б. Брик. – Пермь, 1989. – С. 26–30.

81. Калиниченко, А.С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка : теория и практика / А.С. Калиниченко, Г.В. Бергманн. – Минск : Технопринт, 2001. – 367 с.

82. Григорьянц А.Т., Сафонов А.Н., Шibaев В.В. Исследование процесса лазерной наплавки чугуновых и хромборникелевых порошков на железоуглеродистые сплавы / А.Т. Григорьянц, А.Н. Сафонов, В.В. Шibaев // Электронная обработка материалов. – 1984. – № 2. – С. 36–39.

83. О коэффициенте использования порошка при наплавке лучом лазера / В.В. Шibaев, А.Н. Сафонов, А.Г. Григорьянц // Автоматическая сварка. – 1983. – № 10. – С. 35–37.

84. Попов, В. Лазерное упрочнение сталей: сравнение волоконных и CO₂ – лазеров / В. Попов // Фотоника, 2009. – № 4. – С. 18–21.

85. Devoino, O.G. Methods of the Increase of Wear Resistance of Working Surfaces Applying Laser Treatment / O.G. Devoino, A.S. Kalinichenko, M.A. Kardapolova // Application of Modern Technologies in Industry : Proc. of Int. Conf. Seoul, Republic of Korea. – 2006. – P. 248–251.

86. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов : справочник / Н.Н. Рыкалин [и др.]. – М. : Машиностроение, 1985. – 496 с.

87. Архипов, В.Е. Применение лазерной технологии в ремонтном производстве / В.Е. Архипов, Е.М. Биргер, С.И. Елифанцев // Сварочное производство. – 1985. – № 1. – С. 7–8.

88. Григорьянц, А.Г. Выбор связующих веществ при лазерной наплавке износостойкими хромборникелевыми порошками / А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов, В.В. Шibaев // Электронная обработка материалов. – 1982. – № 5. – С. 23–27.

89. Gary, B., Rons C. Flame sprayed coatings / B. Gary, C. Rons // Welding Journal. – 1978. – V. 57, №18. – P. 29–32.

90. Formation of Nickel-Base Coatings by Multistep Laser Treatment : Laser Assisted Net Shape Engineering 5 / O.G. Devojno [and etc.] / Proceeding of the 5 LANE 2007, sept. 25–28, 2007, Erlangen, Germany. – V. 2. – P. 929–935

91. Девоjno, О.Г. Исследование процессов лазерной сварки и наплавки разнородных материалов / О.Г. Девоjno, Н.И. Луцко, А.С. Лапковский // Перспективные материалы и технологии : монография : в 2 т. / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск : УО «ВГТУ», 2015. – Т. 1. – С. 364–380.

92. Tamanis Influence of Laser Cladding Parameters on the Distribution of Elements in the Beads of Nickel-Based Ni–Cr–B–Si Alloy / O.G. Devojno [and etc.] // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences/ Versita, Warsaw, Number 4, 2012. – Vol. 49 – P. 61–70.

93. Управление градиентами свойств в процессах упрочняющей лазерной обработки / О.Г. Девоjno [и др.] // Beam Technologies & Laser Application: Proceedings of the 7 intern. scientific & tech. conf., 18–21 sept. 2012, Saint-Petersburg, Russia, Publishing house SPbSPU / edited by Prof. G. Turichin. – 2013. – P. 203–211.

94. Tribological Properties of Electrosparc-Deposited and Further Laser-Hardened Coatings / E.E. Feldshtein [and etc.] // Journal of Friction and Wear, Allerton Press, Inc., 2013. – 2013. – Vol. 34. – № 2. – P. 137–141.

95. Борисов, Ю.С. Проблемы целевой разработки газотермических покрытий / Ю.С. Борисов // Защитные покрытия в машиностроении : тез. докл. – Киев, 1986. – С. 14–16.

96. Девоjno, О.Г. Комбинированный метод получения износостойких покрытий / О.Г. Девоjno, М.А. Кардаполова, О.Н. Кавальчук / Современные методы и технологии создания и обработки материалов : VII Межд. н.-т. конф. (Минск, 19–21 сентября 2012 г.) сб. материалов : в 3 кн. / ред. коллегия : С.А. Астапчик (гл. ред.) [и др.]. – Минск : ФТИ НАН Беларуси, 2012. – Кн. 1 : Конструкционные и функциональные материалы в современной технике, методы их получения. Материалы для микро- и нанoeлектроники – С. 119–125.

97. Чачин, В.Н. Упрочнение-восстановление рабочих поверхностей ответственных длинномерных деталей / В.Н. Чачин, М.А. Кардаполова // Теория и практика газотермического нанесения покрытий : тез. докл. – Дмитров, 1985. – Т. II. – С. 60–63.

98. Feldshtein, E. Structure, phases and tribological behaviour of Fe-based self-fluxing alloy coatings formed by plasma spraying and follow-up flame and laser remelting / E. Feldshtein, M. Kardapolava, O. Dyachenko. – *Int. J. Surface Science and Engineering*. – Vol. 9. – № 5. – 2015. – P. 395–406.

99. Sampath, S. A structural investigation of plasma sprayed Ni–Cr based alloy coating / S. Sampath, R.A. Neiser, H. Herman, J.P. Kirkland // *Journal of Materials Research*. – 1993. – V. 8. – I. 1. – P. 78–86.

100. Николаев Г.Я. Лазерная обработка в машиностроении / Г.Я. Николаев, А.Г. Григорьянц // *Изв. АН СССР, серия физическая*. – 1983. – Т. 47. – № 8. – С. 1458–1460.

101. Buta Singh Sidhu. Mechanical and metallurgical properties of plasma sprayed and laser remelted Ni-20Cr and Stellite-6 coatings / Buta Singh Sidhu, D. Puri, S. Prakash // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2005. – V. 159. – I. 3. – P. 347–355.

102. Лазерная наплавка порошкового материала системы Cr–Mo–Ni–W на стальную подложку / А.Н. Веремеевич [и др.] // *Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации* : тез. докл. – Таллин, 1987. – Т. 1. – С. 95–96.

103. Сердобинцев Ю.П., Схиртладзе А.Г. Технологические особенности и задачи лазерной обработки упрочняющих покрытий / Ю.П. Сердобинцев, А.Г. Схиртладзе // *Технология металлов*. – 2007. – № 7. – С. 39–43.

104. Чачин, В.Н. Влияние лазерной обработки на эксплуатационные свойства гетерогенных структур / В.Н. Чачин, М.А. Кардаполова, Л.И. Изаков // *Применение лазеров в технологии и системах передачи и обработки информации* : тез. докл. – Таллин, 1987. – Т. 1. – С. 102–103

105. Девойно, О.Г. Модифицирование поверхности покрытий с использованием лазерного нагрева / О.Г. Девойно, А.С. Калиниченко, М.А. Кардаполова. – Минск : БНТУ, 2013. – 230 с.

106. Кардаполова, М.А. Влияние параметров лазерной обработки на фазовый состав получаемых покрытий / М.А. Кардаполова [и др.] // *Машиностроение и техносфера XXI века* // *Сборник трудов XVIII международной научно-технической конференции в г. Севастополе*: в 4 т. – Донецк : ДонНТУ, 2011. – Т. 2. – С. 42–45.

107. Технологические остаточные напряжения / А.В. Подзей [и др.]. – М. : Машиностроение, 1973. – 216 с.

108. Панарин, В.Е. Лазерная обработка плазменных покрытий из эвтектических сплавов на основе железа / В.Е. Панарин, О.В. Микулак // Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по лазерной металлургии и лазерно-плазменной обработке. – М., 1984. – С. 144–146.

109. Кардаполова, М.А. Формирование газотермических покрытий на железной основе лазерным легированием боридами» Машиностроение и техносфера XXI века / М.А. Кардаполова [и др.] // Сборник трудов XVI международной научно-технической конференции в г. Севастополе 14–19 сентября 2009 г. : в 4 т. – Донецк : ДонНТУ, 2009. – Т. 2. – С. 6–13

110. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов : справочник / Н.Н. Рыкалин [и др.]. – Москва : «Машиностроение», 1985 г. – 496 с.

111. Arata, Y. CO₂ – Laser absorption characteristics of metal trans / Y. Arata, J. Miyamoto // Weld. Soc. – № 3. – report 2. – P. 1–11.

112. Девойно, О.Г. Формирование микрорельефа в процессах лазерного легирования / О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова // Машиностроение : сб. научн. трудов : в 2 т. – Вып. 20. – Минск : Технопринт, 2004. – Т. 1. – С. 101–108.

113. Медведская, Л.А. Оборудование и технология лазерной обработки / Л.А. Медведская, М.Ф. Щур // МиТОМ, 1983. – № 4. – С. 18–27.

114. Гутман, М.Б. Применение поглощающих покрытий при лазерной термообработке / М.Б. Гутман, Г.К. Рубин, Ю.Н. Селезнев // Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по лазерной металлургии и лазерно-плазменной обработке. – 1984. – С. 106–107.

115. Термообработка металлических деталей лазерным излучением с использованием сильнопоглощающих пленок / Е.М. Иванов [и др.] // Тезисы докладов I Всесоюзного совещания по лазерной металлургии и лазерно-плазменной обработке. – М., 1984. – С. 112–113.

116. Никоноров, В.И. Влияние неорганических пигментов и наполнителей на эффективность поглощения излучения СО₂-лазера при термоупрочнении стали / В.И. Никоноров, Б.Ф. Мульченко, Д.И. Ройтенбург / Технология автомобилестроения. – 1983. – № 6. – С. 12–16.

117. Снижение трещинообразования при оплавлении покрытии из самофлюсующихся сплавов лазерным лучом / Чачин В.Н. // Физика и химия обработки материалов. – 1991. – № 1. – С. 78–86.

118. Витязь, П.А. Основы нанесения износостойких, коррозионно-стойких и теплостойких покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, А.И. Шевцов. – Минск : Беларуская навука. – 2006. – 363 с.

119. Сафонов, А.Н. Лазерная наплавка порошков из железоуглеродистых сплавов / А.Н. Сафонов, И.Н. Ильичев // Сварочное производство. – 1998. – № 4. – С. 30–33.

120. Komvopoulos, K. Processing and Characteristic of Laser-Gladded Coating Materials / K. Komvopoulos, K. Nagarathnam // Труды американского общества инженеров механиков. Современное машиностроение. Серия Б. – 1990. – № 10 – С. 80–97.

121. Gnanamuthu, D.S. Laser Surface Treatment / D.S. Gnanamuthu // Proc. Conf. on Applications of Lasers in Materials Processing – 1979, Washington, DC, ASM, Metal Park, OH. – P. 177–211.

122. Лазерная обработка газотермических покрытий на титановых сплавах / С.А. Астапчик [и др.] // Весці АН Беларусі. сер. фіз.-тэхн. навук. – № 3. – 1995. – С. 3–9.

123. Яндимиркин, Е.М. Особенности превращений в лазерно-легированных слоях углеродистых сталей, полученных методом инъекции порошка карбида бора / Е.М. Яндимиркин // ФХОМ. – 2003. – № 4. – С. 36–40.

124. Григорьянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки : учебное пособие для вузов / А.Г. Григорьянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюров / под ред. А.Г. Григорьянца. – М. : изд. МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2006. – 664 с.

125. Григорьянц, А.Г. Исследование процесса лазерной наплавки чугуновых и хромборникелевых порошков на железоуглеродистые сплавы / А.Г. Григорьянц [и др.] // Электронная обработка материалов. – 1984. – № 2. – С. 36–39.

126. Спиридонов, Н.В. Плазменные и лазерные методы упрочнения деталей машин / Н.В. Спиридонов, О.С. Кобяков, И.Л. Куприянов. – Минск. – 1988. – С. 124–128.

127. Девойно, О.Г. Формирование градиентных поверхностных слоев неоднократным лазерным легированием / О.Г. Девойно, А.С. Калиниченко, М.А. Кардаполова / Наука и техника : машиностроение. – № 2. – 2014. – С. 3–7.

128. Дьяченко, О.В. К вопросу влияния параметров лазерного оплавления на трибологические характеристики покрытий на основе железа / О.В. Дьяченко, М.А. Кардаполова, В.Л. Николаенко / *Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов XXIV международной научно-технической конференции.* – Донецк : ДонНТУ, 2017. – С. 126–129.

129. *Surface Modification by Solid State Processing* / ed. R. Miranda. Woodhead Publishing, 2014. – 210 p.

130. *Laser Surface Engineering* / ed. J. Lawrence, D.G. Waugh. – John Wiley & Sons, Inc., 2015. – Mode of access : <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16444-6>.

131. Konkunde, N. Review of Laser Cladding on Steel / N. Konkunde, H. Ojha // *International Journal of Multidiscipl. – Research & Advcs. in Engg.(IJMRAE)*, (2011). – Vol. 3. – No. II. – P. 25–34.

132. *Laser Cladding of Ultra-Thin Nickel-Based Superalloy Sheets* / T. Gabriel [and etc.] // *Materials*, 2017. – № 10 (3), 279. – Mode of access : <https://doi.org/10.3390/ma10030279>.

133. Optimization of Process Parameters, Microstructure, and Properties of Laser Cladding Fe-Based Alloy on 42CrMo Steel Roller / J. Ju [and etc.]. – 2018. – P. 48. – Mode of access : europemc.org. – Date of access : 20.06.2020.

134. *Laser Additive Manufacturing* / editor-in-Chief: Milan Brandt. – John Wiley & Sons, Inc. 2017. – 498 p. – Mode of access : <https://doi.org/10.1016/C2014-0-03891-9>.

135. *Laser Surface Modification of Alloys for Corrosion and Erosion Resistance* / editor Chi Tat Kwok. – Woodhead Publishing, 2012. – 392 p.

136. *Advances in Laser Materials Processing* / editors : Lawrence J., Pou J., Low D.K.Y., Toyserkani E. – Woodhead Publishing, 2010. – 848 p.

140. *Surface Engineering of Light Alloys* / ed. Hanshan Dong. – Woodhead Publishing, 2010. – 680 p.

141. *Handbook of Laser Welding Technologies* / ed. Seiji Katayama. – Woodhead Publishing, 2013. – 654 p.

142. Дьяченко, О.В. Параметры лазерной обработки и их влияние на трибологические характеристики покрытий на основе железа / О.В. Дьяченко, М.А. Кардаполова // *Наука и техника*, Минск, 2018. – Т. 17. – № 1. – С. 56–63.

143. Лунев, В.М. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения / В.М. Лунёв, О.В. Немашкало // Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 64–71.

144. Девоино, О.Г. Оценка напряженного состояния при лазерной обработке газотермических покрытий / О.Г. Девоино, А.П. Филиппчук, А.Л. Кочеров // Теоретическая и прикладная механика / Международный научно-технический сборник. – Вып. 29. – Минск : БНТУ, 2014.

145. Рыкалин Н.Н. Физические и химические проблемы соединения разнородных материалов / Н.Н. Рыкалин, М.Х. Шоршоров, Ю.Л. Красулин // Изв. АН СССР. – Сер. Неорганические материалы, 1965. – Вып. 1. – С. 29–36.

146. Feldshtein, E. On the bonding strength of fe-based self-fluxing alloy coating deposited by different methods on the steel substrate / E. Feldshtein, M. Kardapolava, O. Dyachenko // Int. J. of Applied Mechanics and Engineering, 2018. – Vol. 23. – No. 2. – P. 355–364.

147. Laser Surface Engineering / ed. J. Lawrence, D.G. – Waugh. John Wiley & Sons, Inc., 2015. – 718 p. – Mode of access : <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16444-6>.

148. Дорожкин Н.Н. Влияние параметров лазерной обработки на адгезионную прочность клеевых покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин, М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко // Инженерно-физический журнал, 2006. – Т. 79. – № 6. – С. 155–160.

149. Кравченко, И.Н. Исследование напряженно-деформированного состояния наплавленных покрытий деталей, восстановленных плазменными методами / Кравченко И.Н. [и др.] // Ремонт. Восстановление, Модернизация. – 2011. – № 6. – С. 2–8.

150. Смирнов, И.В. Адгезионные свойства и прочность сцепления газотермических покрытий / И.В. Смирнов, В.И. Копылов, Д.А. Антоненко // Научные вести НТУУ «КПИ». – 2010. – № 1. – С. 93–103.

151. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров – М. : Металлургия, 1992. – 432 с.

152. Максимович, Г.Г. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытие / Г.Г. Максимович, В.Ф. Шатинский, В.И. Копылов. – Киев : Наукова думка, 1983. – 264 с.

153. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М. : Наука, 1984. – 312 с.
154. Кудинов, В.В. Плазменные покрытия / В.В. Кудинов – М. : Наука, 1997. – 184 с.
155. Бете, Г. Квантовая механика / Г. Бете. – М. : Мир, 1965. – 333 с.
156. Коваленко, В.С. Упрочнение и легирование деталей машин лучом лазера / В.С. Коваленко, Л.Ф. Головкин, В.С. Черненко. – Киев : Техника, 1990. – 192 с.
157. Чудина, О.В. Поверхностное легирование железоуглеродистых сплавов с использованием лазерного нагрева / О.В. Чудина // *Металловедение и термическая обработка металлов*, 1994. – № 12. – С. 2–7.
158. Мендыгалиева, З.Ж. О лазерном легировании стали У10 при использовании порошка Cr–Ni–B₄C–Si / З.Ж. Мендыгалиева, А.И. Кипшакбаев, М.У. Хасенов // *Физика и химия обработки материалов*. – № 2. – 1992. – С. 149–152.
159. Molian, P.A. Principal and Applications of Lasers for Wear-Resistant Coating / P.A. Molian, T. S. Sudarshan, D.C. Bhat // *Surface Modification Technologies*, eds., TMS, Warrendale, PA. – 1998. – P. 237–265.
160. Постников, В.С. Исследование структуры поверхностного слоя после лазерного легирования низкоуглеродистых конструкционных сталей / В.С. Постников, М.С. Калашникова // *Физика и химия обработки материалов*. – № 6. – 1999. – С. 47–51.
161. Постников, В.С. Образование структуры при лазерном карбохромировании стали Х12М / В.С. Постников, С.А. Белова, Е.М. Ерофеева // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – № 12. – 1995. – С. 13–14.
162. Постников, В.С. Влияние термической обработки на свойства поверхностного слоя после лазерного карбохромирования / В.С. Постников, С.А. Белова // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – № 6. – 1998. – С. 2–4.
163. Постников, В.С. Формирование структуры поверхностного слоя стали при лазерном борохромировании / В.С. Постников, В.С. Томсинский, А.С. Поляков // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – № 8. – 1990 – С. 19–21.

164. Чудина, О.В. Комбинированное поверхностное упрочнение стали (лазерное легирование + азотирование) / О.В. Чудина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1994. – № 3. – С. 2–5.

165. Чудина, О.В. Упрочнение поверхности сталей легированием при лазерном нагреве с последующей химико-термической обработкой / О.В. Чудина, Т.М. Боровская // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1997. – № 7. – С. 11–14.

166. Чудина, О.В. Механизмы упрочнения железа при лазерном легировании и азотировании / О.В. Чудина, Л.Г. Петрова, Т.М. Боровская // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – № 4. – С. 20–25.

167. Кунавин, С.А. Сопротивление разрушению конструкционных сталей после лазерного легирования и азотирования / С.А. Кунавин, О.В. Чудина // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2006. – № 4. – С. 27–31.

168. Головин, С.А. О природе твердого раствора бора в железе / С.А. Головин, Е.М. Гринберг, Ф.М. Чиркова // *Физико-химия металлов и металловедение.* – 1983. – № 2. – С. 110–111.

169. Сафонов, А.Н. Особенности борирования железа и сталей с помощью непрерывного CO₂-лазера / А.Н. Сафонов // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1998. – № 1. – С. 5–9.

170. Влияние параметров лазерного воздействия на распределение бора в зоне упрочнения сталей и сплавов / И.Г. Берзина [и др.] // *Физика и химия обработки материалов.* – № 6. – 1990. – С. 43–47.

171. Особенности образования структуры в сталях, подвергнутых лазерному поверхностному легированию / А.Б. Лысенко [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – № 12. – 1995. – С. 10–12.

171. Подчерняева, И.А. Электроискровое и лазерное легирование медицинского инструмента из стали 40X13 / И.А. Подчерняева // *Порошковая металлургия.* Киев. – 1998. – № 9/10. – С. 114–117.

172. Яндимиркин, Е.М. Фазовый состав и структура поверхностных слоев конструкционных и инструментальных сталей при лазерном легировании карбидом бора / Е.М. Яндимиркин // *Физика и химия обработки материалов.* – 2006. – № 3. – С. 38–41.

173. Борисова, А.Л. Новые разработки в области порошков для газотермического напыления / А.Л. Борисова // Защитные покрытия в машиностроении. – Киев : ИЭС им. Е.С. Патона, 1986. – С. 39–41.

174. Железные порошки / В.В. Акименко [и др.]. – М. : Наука, 1982. – 264 с.

175. Кардаполова, М.А. Влияние параметров лазерной обработки и легирующих компонентов на трибологические характеристики покрытий из самофлюсующихся порошков на железной основе / М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко, Е.Э. Фельдштейн / Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов XV междунар. науч.-техн. конф., Севастополь, 15–20 сентября 2008 г. – Донецк, 2008. – Т. 2. – С. 66–69.

176. Спиридонов, Н.В. Исследование метода оплавления сплавов системы Ni–Cr–B–Si / Н.В. Спиридонов, В.С. Ивашко, В.А. Протасевич // Машины и нефтяное оборудование. – 1982. – Вып. 8. – С. 21–22.

177. Исследование процесса формирования поверхности методом селективного лазерного спекания из сплава ПГ-СРЗ / О.Г. Девойно [и др.] // Современные методы и технологии создания и обработки материалов : сб. научн. трудов : в 3 кн. / редколлегия : С.А. Астапчик (гл.ред) [и др.]. – Кн. 2.: Технологии и оборудование механической и физико-технической обработки. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2016. – С. 82–90.

178. Microstructural study of NiCrBSi coating obtained by different processes./ R. Gonzalez [and etc.] // Elsevier. Wear 263 (2007). – Amsterdam. – P. 619–624.

179. Georges-St, L. Development and characterization of composite Ni-Cr + WC laser cladding / L. St-Georges // Elsevier. Wear 263 (2007). – Amsterdam. – P. 562–566.

180. Parallel laser melted tracks: Effects on the wear behavior of plasma-sprayed Ni-based coating / D. Felgueroso [and etc.] // Elsevier. Wear 264 (2008). – Amsterdam. – P. 257–263.

181. Износостойкие газотермические покрытия из эвтектических сплавов / Назаренко П.В. [и др.] / Защитные покрытия в машиностроении. – Киев : ИЭС им. Е.О. Патона, 1986. – С. 39–41.

182. Спиридонова И.М. Структура и свойства железоборуглеродистых сплавов / И.М. Спиридонова // МиТОМ, 1984. – № 2. – С. 58–61.

183. Сомов, А.И. Эвтектические композиции / А.И. Сомов, М.А. Тихоновский – М.: Металлургия, 1975. – 303 с.
184. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния / И.С. Мирошниченко. – М. : Металлургия, 1982. – 168 с.
185. Волосенков, В.Е. Порошки для газотермических покрытий : Состав. Свойства. Применение / Волосенков В.Е., Куприянов И.Л. – Минск : Выш. шк., 1987. – 27 с.
186. Керкуш, И.Р. Повышение свойств плазменно-напыленных железных покрытий путем хромирования / И.Р. Керкуш, П.И. Мельник // Порошковая металлургия. – 1996. – № 1/2. – С 58–61.
187. Нечипоренко, А.А. Нанесение покрытий из порошков на основе железа плазменно-дуговым методом / А.А. Нечипоренко, Е.П. Марцевой // Порошковая металлургия, 1995. – № 3/4. – С 38–43.
188. Получение порошковых изделий и покрытий из материалов на железной основе / Н.Н. Дорожкин [и др.]. – Минск : БелНИИНТИ, 1990. – 68 с.
189. Наплавочный сплав для работы в условиях абразивного изнашивания / М.Д. Егоров [и др.]. // Состояние, перспективы развития и применения упрочняющих покрытий в машиностроении : тез. докл. – Л., 1987. – С. 66–67.
190. Горбатов, Н.Н. Структура и свойства газопламенных покрытий из самофлюсующегося порошка на железной основе / Н.Н. Горбатов, А.Г. Жердин, Ю.К. Покровский // Порошковая металлургия. – 1990. – № 3. – С 50–53.
191. Борисов, Ю.С. Влияние марганца на качество покрытий из порошков самофлюсующихся сплавов на основе железа / Ю.С. Борисов, А.А. Нечипоренко, О.Ю. Нечипоренко // Автоматическая сварка. – 1997. – № 1. – С. 24–28.
192. Повышение адгезионной связи оплавленных лазерным излучением газотермических покрытий / Гречихин Л. И. [и др.] // ФХОМ. – 1990. – № 3. – С. 76–81.
193. Борисов, Ю.С. Порошки для газотермического напыления покрытий / Ю.С. Борисов. – Киев : Общество Знание УССР. – 1984. – 15 с.
194. Расчет адгезионной прочности клеевых покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Математические модели и алгоритмы для имитации физических процессов : сборник трудов междунар. науч.-техн. конф. – Т. 1. – Таганрог, 2006. – С. 51–55.

195. Пантелеенко, Ф.И. Влияние структуры защитных покрытий на их износостойкость / Ф.И. Пантелеенко, Л.Г. Ворошнин, С.Н. Любецкий // Трение и износ. – Т. 12. – № 2. – 1991. – С. 310.

196. Гук, В.А. Материалы и технология наплавки деталей машин, работающих в условиях абразивного изнашивания / В.А. Гук // Автоматическая сварка. – 2000. – № 7. – С. 13–14.

197. Технология формирования шликерных покрытий на основе железа лазерным легированием / М.А. Кардаполова [и др.] // Инженерия поверхности. Новые материалы. Сварка. Материалы докладов Международного симпозиума. Минск 25–27 марта 2009 г. Институт порошковой металлургии ГНПО ПМ НАН Беларуси, 2009 г. – С. 206–215.

198. Волосенков, В.Е. Порошки для газотермических покрытий : Состав. Свойства. Применение // В.Е. Волосенков, И.Л. Куприянов – Минск : Выш. Школа. – 1987. – 27 с.

199. Голубец, В.М. Технологические основы нанесения и свойства эвтектических покрытий, из порошковых смесей методом центробежной металлизации / В.М. Голубец, М.В. Киндрачук, М.И. Пашечко // Физико-химическая механика материалов – 1984. – № 3. – С. 95–98.

200. Девойно О.Г. Структурообразование покрытий на железной основе после плазменного напыления и лазерного оплавления / О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко / Beam technologies & laser application : Proceeding of VIII international conference, Saint-Petersburg Publishing house SPbSPU, 2016 / edited by Prof. G. Turichin. – 2016. – P. 137–144.

201. Структура и свойства боросодержащих порошковых покрытий / М.Д. Егоров [и др.] / Материалы конф. оптимизация структуры и свойств сталей и сплавов в свете реализации программы «интенсификация–90». – Л., 1987. – С. 66–69.

202. Девойно, О.Г. Влияние параметров лазерной обработки и легирующих компонентов на физико-механические свойства покрытий / О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко // Машиностроение : сб. научн. трудов. – Вып. 19. – Минск : Технопринт, 2003. – С. 70–75.

203. Легированные порошки на железоникелевой основе для газотермических покрытий / А.Н. Штейнберг [и др.] // Защитные по-

крытия в машиностроении. – Киев : ИЭС им. Е.О. Патона, 1986. – С. 39–41.

204. Оптимальные размерные параметры лазерного легирования / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Защитные покрытия и сварка : тез. докл. 33 Межгосударств. семинара. – Минск, 2002. – С. 73–74.

205. Осипов, М.Ю. Изыскание и исследование наплавочных сплавов для работы в условиях абразивного изнашивания при повышенных температурах / М.Ю. Осипов // Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні. – 2014. – № 1. – С. 52–56.

206. Девойно, О.Г. Формирование структуры поверхностного слоя при неоднократном лазерном легировании / О.Г. Девойно [и др.] // Инженерно-физический журнал. – Т. 76. – № 1, январь–февраль, 2003. – С. 98–102.

207. Кудинов, В.В. Тенденции развития и совершенствования аппаратуры для газотермического напыления / В.В. Кудинов, П.Д. Пекшев // Изв. АН СССР сер. физ.-техн. наук. – 1985. – № 4. – С. 13–21.

208. Трезно, М.С. Клеи и склеивание / М.С. Трезно, Е.В. Москалев. – Л. : Химия, 1980. – С. 25–29.

209. Кардашов, Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова – М. : Химия. – 1983. – 256 с.

210. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов / В.С. Коваленко [и др.] – М. : Наука, 1986. – 276 с.

211. Промышленное применение лазеров / пер. с англ. А.Л. Смирнова; под ред. И.В. Зуева. – М. : Машиностроение, 1988. – С. 21.

212. Новик, Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металловедении / Ф.С. Новик. – М., 1971. – 36 с.

213. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М. : Финансы и статистика, 1981. – 264 с.

214. Зедгинидзе, И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе – М.: Наука. – 1976. – 391 с.

215. Коваленко, В.С. Металлографические реактивы : справочник / В.С. Коваленко. – М. : Металлургия, 1981. – 121 с.

216. Справочник металлиста / под ред. А.Г. Рахштадта и В.А. Брострема. – М. : Машиностроение, 1976. – Т. 2. – 718 с.

217. Тушинский, Л.И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л.И. Тушинский, А.В. Плохов – Новосибирск : Наука, 1986. – 31 с.

218. Витязь, П.А. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь, В.С. Ивашко, А. Ф. Ильющенко. – Минск : Беларуская навука, 1998.

219. Ивашко, В.С. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий / В.С. Ивашко, И.А. Куприянов, А.И. Шевцов. – Минск : Навука і тэхніка, 1996. – С. 87–90.

220. Влияние параметров лазерной обработки на адгезионную прочность клеевых покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Математические модели и алгоритмы для имитации физических процессов : сборник научных трудов междунар. науч.-техн. конф., Том 1, Таганрог, 11–14 сентября 2006. – С. 48–51.

221. Рентгеноанализ остаточных напряжений (макронапряжений) / Я.С. Уманский [и др.] // Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М. : Металлургия. – 1982. – С. 339.

222. Андрияхин, В.М. О некоторых видах покрытий, используемых при обработке металлов излучением лазера / В.М. Андрияхин, Н.Т. Чеканова // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1983. – № 2. – С. 145–148.

223. Гомбаш, П. Проблема многих частиц в квантовой механике / П. Гомбаш. – М. : Иностранная литература, 1953. – 275 с.

224. Гречихин, Л.И. Элементы теории относительности и основы квантовой механики : учеб. пособие / Л.И. Гречихин, Е.Н. Агафонова. – Минск, 1974. – 123 с.

225. Свелин, Р.А. Термодинамика твердого состояния / Р.А. Свелин. – М. : Металлургия, 1993. – 320 с.

226. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М. : Металлургия, 1968. – 288 с.

227. Василевский, А.С. Физика твердого тела / А.С. Василевский. – М. : Дрофа, 2010. – 206 с.

228. Сербо, В.Г. Квантовая механика / В.Г. Сербо, И.Б. Хриплович. – Новосибирск : Новосибирский гос. ун-т, 2008. – 273 с.

229. Займан, Дж. Принципы теории твердого тела / Дж. Займан. – М. : Мир, 1974. – 472 с.

230. Коулсон, Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – М. : Мир, 1965. – 426 с.
231. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. – М. : Иностранная литература, 1961. – 929 с.
232. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла / М. Каминский. – М. : Мир, 1967. – 506 с.
233. Суворов А.Л. Дефекты в металлах / А.Л. Суворов. – М. : Наука, 1984. – 176 с.
234. Бохан, С.Г. Расчет некоторых параметров физико-химических процессов образования и разрушения окисных пленок на подложке при газотермическом напылении / С.Г. Бохан, А.Г. Василенко, Л.И. Гречихин // Теория и практика газотермического нанесения покрытий : тез. докл. – Дмитров, 1985. – Т. 1. – С. 66–70.
235. Кондратьев, В.Н. Кинетика и механизм газофазных реакций / В.Н. Кондратьев, Е.Е. Никитина. – М. : Наука, 1974. – 558 с.
236. Булгаков, Н.Н. Оценка теплот хемосорбции кислорода на металлах / Н.Н. Булгаков, Ю.А. Борисов // Изв. АН СССР. – Сер. химическая. – 1972. – № 1. – С. 23–26.
237. Бенсон, С. Термохимическая кинетика : пер. с англ. / С. Бенсон ; под ред. Н.С. Ениколопяна. – М. : «Мир», 1971. – 308 с.
238. Гуляев А.П. Влияние бора на свойства легированных конструкционных сталей / А.П. Гуляев, О.П. Мещеринова, Т.Н. Трифонова // Специальные стали и сплавы. – М. : Металлургия, 1962. – Вып. 27. – С. 29.
239. Питтони, Д. Бор в стали : перевод с итал. яз. / Д. Питтони. – Л., 1960. – Т. 1. – 43 с.
240. Самсонов, Г.В. Бор, его соединения и сплавы / Г.В. Самсонов. – Киев : Изд-во АН УССР, 1960. – 590 с.
241. Левицкий, С.Н. Структура и свойства наплавочных сплавов системы С-В / С.Н. Левицкий // МиТОМ. – № 7. – 1972. – С. 70–73.
242. Малиночка, Я.Н. Структура и свойства низкоуглеродистой стали, легированной бором и медью / Я.Н. Малиночка, Г.З. Ковальчук, В.Н. Ярмош // МиТОМ. – № 11. – 1982. – С. 10–14.
243. Пятакова, Л.Л. К вопросу о возможности перераспределения бора, входящего в состав твердого раствора, в процессе охлаждения перегретого аустенита / Л.Л. Пятакова, Л.С. Ляхович // ФММ. – 1969. – Т. 27. – Вып. 3. – С. 484.

244. Тавадзе, Ф.Н., Гарибашвили В.И., Накаидзе Ж.Г. Форма растущих кристаллов первичных фаз в эвтектических сплавах систем Fe–Fe, В и Ni–Ni, В / Ф.Н. Тавадзе, В.И. Гарибашвили, Ж.Г. Накаидзе // МиТОМ. – № 1. – 1983. – С. 2–3.

245. Бондаренко, А.М. Формирование эвтектических структур в легированных железобористых сплавах. Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа / А.М. Бондаренко, Г.В. Зинковский, О.Д. Макаренко. – Днепропетровск, 1986. – С. 183–185.

246. Пиляева, С.Б. Особенности кристаллизации и плавления эвтектических сплавов системы Fe–В–С / С.Б. Пиляева, О.Г. Лысейко, В.Ф. Бутенко // Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа. – Днепропетровск, 1986. – С. 168–169.

247. Спиридонова, И.М. Влияние скорости охлаждения на строение и свойства Fe–В–С-сплавов / И.М. Спиридонова // МиТОМ. – № 2. – 1984. – С. 58.

248. Высокобористые легированные стали // Сталь. – № 3. – 1959. – С. 269–273.

249. Исследование некоторых технических характеристик детонационных покрытий из окиси алюминия / С.С. Бартенев [и др.] // ДХОМ. – 1977. – С. 80–85.

250. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / А.Г. Алексеев [и др.] ; под ред. Т.Я. Косолаповой. – М. : Металлургия, 1986. – 928 с.

251. Самсонов, Г.В. Тугоплавкие соединения : справочник / Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий. – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.

252. Износостойкость покрытий из самофлюсующихся сплавов после лазерного легирования в условиях сухого трения / О.Г. Девойно [и др.] // Инженерно-физический журнал. – Том 77 – № 2 – 2004. – С. 102–106.

253. Свойства элементов : справочник / М.Е. Дриц [и др.] ; под ред. М.Е. Дрица. – Металлургия, 1985. – 672 с.

254. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под общ. ред. акад. Н.П. Лякишева. – Т. 1. – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.

255. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник / под общ. ред. акад. Н.П. Лякишева. – Т. 2. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.

256. Трение, изнашивание и смазка : справочник : в 2 кн. / под ред. И.В. Крагельского и В.В. Алисина. – Кн. 2. – М. : Машиностроение. – 1979. – 358 с.
257. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М. : Атомиздат, 1975. – 376 с.
258. Кржижановский, Р.Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов (карбиды) : справочная книга / Р.Е. Кржижановский, З.Ю. Штерн. – Л. : Энергия, 1976.
259. Карбид бора / П.С. Кислый [и др.] – Киев : Наук. Думка, 1988. – С. 194–199.
260. Максимович, Г.Г. Высокотемпературная работоспособность металлов и сплавов в агрессивных средах / Г.Г. Максимович, В.Ф. Шатинский, Е.М. Лютый. – Киев : Наук думка, 1982. – 224 с.
261. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками : пер с англ. / под ред. Дж. М. Поута. – М. : Машиностроение, 1987. – 424 с.
262. Войтович, Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов / Р.Ф. Войтович. – К. : Наук. Думка, 1981. – 265 с
263. Войтович, Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики : справочник / Р.Ф. Войтович. – Киев : Наук. думка, 1971. – 220 с.
264. Термодинамические свойства индивидуальных веществ : справочное издание : в 4 т. – 3-е изд. – М. : Наука, 1978. – 480 с.
265. Мирошникова, Л.Д. Фазообразование в системе Ta-Ta₂O₅ в термобарических условиях / Л.Д. Мирошникова, С.И. Алямовский, В.А. Переляев // Журнал Неорганическая химия. – 1989. – Т. 34. – Вып. 1. – С. 184–187.
266. Савицкий, Е.М. Тугоплавкие металлы и сплавы / Е.М. Савицкий, Г.С. Бурханов, К.Б. Поварова. – М. : Metallurgia, 1986. – С. 116.
267. Износостойкие покрытия : сборник / под ред. К.В. Фролова / (Новое в жизни, науке, технике). – Серия Техника – М. Знание, 1988. – 64 с.
268. Степанов, М.В. К вопросу плазменного напыления покрытий с последующим оплавлением / М.В. Степанов, Л.Н. Трушина // Наука без границ. – № 12 (17). – 2017 – С. 40–45.

269. Ивашко, В.С. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий. / В.С. Ивашко, И.А. Куприянов, А.И. Шевцов – Минск : Навука і тэхніка, 1996. – С. 67–90.

270. Влияние фазового состава порошковых покрытий после лазерной обработки на остаточные напряжения / М.А. Кардаполова [и др.] // Машиностроение и техносфера XXI века : сборник трудов междунар. науч.-техн. конф. – Донецк, 2005. – Т. 2. – С. 59–63.

271. Построение тепловой модели процесса лазерной обработки / О.Г. Девойно [и др.] // Математические модели физических процессов и их свойства : сб. научных трудов 8 междунар. конф., 28–29 июня 2002. – Таганрог, 2002. – С. 61–65.

272. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента : учебное пособие / Н.А. Спириин [и др.] ; под общ. ред. Н.А. Спирина. – Екатеринбург : ООО «УИНЦ», 2015. – 290 с.

273. Влияние лазерной обработки на структуру и состав плазменно-напыленных покрытий системы Ni–Cr–B–Si–C / В.П. Ларионов [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 1987. – № 1. – С. 74.

274. Голубец, В.М. Износостойкие покрытия из эвтектики на основе Fe–Mn–C–B / В.М. Голубец, М.И. Пашечко. – Киев : Наук. думка. – 1989. – 160 с.

275. Пинарин, В.Е. Возможности управления триботехническими свойствами эвтектических газотермических покрытий на основе железа с фазами внедрения / В.Е. Пинарин, О.В. Микуляк, М.В. Киндрачук // Трение и износ. – 1985. – Т. 6 – № 5. – С. 932–936.

276. Коваленко, В.С. Лазерная технология / В.С. Коваленко. – К. : Выща шк. Головное издательство. – 1989. – 280 с

277. Бураков, В.А. Формирование структур повышенной износостойкости при лазерной закалке металлообрабатывающего инструмента / В.А. Бураков, С.С. Федосеенко // Металловедение и термическая обработка металлов. – 1983. – № 5. – С. 16–17.

278. On the effectiveness of multi-component laser modifying of Fe-based self-fluxing coating with hard particulates / E. Feldshtein, M. Kardapolava, O. Dyachenko. – Int. J. Surface and Coatings Technology. – V. 307 (2016). – P. 254–261.

279. Сазонова, З.С. Исследование влияния степени однородности структуры зоны лазерного легирования на износные характеристики поверхности / З.С. Сазонова, В.Д. Александров, И.С. Балашова //

Тез. докл. Всесоюзного семинара. – Вильнюс, 1988. – Вып. 6 : Лазерная техника и технология. – С. 193–194.

280. Власов, В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей / В.М. Власов. – М. : Машиностроение. – 1987. – 304 с.

281. Аксенов, А.Ф. Трение и изнашивание металлов в углеводородных жидкостях / А.Ф. Аксенов. – М. : Машиностроение, 1977. – 152 с.

282. Круман, Б.Б. Коррозионно-механический износ оборудования / Б.Б. Круман, В.А. Крупицына. – М.: Машиностроение, 1963. – 104 с.

283. Получение покрытий высокотемпературным расплавлением: сб. науч. статей / под ред. Л.К. Дружинина и В.В. Кудинова. – М. : Атомиздат, 1973. – С. 32–35.

284. Dorozhkin, N.N. Some aspects of electro-contact sticking theory of powdery coatings / N.N. Dorozhkin, T.M. Abramovich, S.A Donskikh // Acta Technical Napocensis, series : machine construction materials, № 47, Technical University of Cluj-Napoca. – 2004. – P. 75–79.

285. Кунин, Л.П. Поверхностные явления в металлах и сплавах / Л.П. Кунин. – М., 1965.

286. Методика изучения влияния параметров лазерной обработки на адгезионную прочность клеевых покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Математические модели и алгоритмы для имитации физических процессов : сборник научных трудов междунар. науч.-техн. конф., Том 1. – Таганрог, 2006. – С. 44–48.

287. Влияние лазерной обработки на кинетику уплотнения покрытий системы Fe–Cr–B–Si / Н.Н. Дорожкин [и др.] // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77 – № 4. – С. 92–95.

288. Управление качественными характеристиками газотермических покрытий лазерной обработкой / М.А. Кардаполова [и др.] // Эффективность реализации научного, ресурсного и промышл. потенциала в современных условиях : сборник науч. трудов междунар. науч.-техн. конф., Славское, Львовской обл., 21–25 февраля 2005 г. – Киев, 2005. – С. 48–54.

289. Приближенные соотношения для температуры в центре источника тепла, движущегося по поверхности тонкой пластины / Ю.И. Дударев [и др.] // Физика и химия обработки материалов – 1998. – № 2. – С. 24–26.

290. Девойно, О.Г. Создание композиционных покрытий системы Fe–Cr–B–Si лазерным легированием / О.Г. Девойно, М.А. Кардаполова, О.В. Дьяченко //Современные технологии металлообработки. – Минск : УП «Экоперспектива», 2005. – С. 122–126.

Научное издание

ДЕВОЙНО Олег Георгиевич
КАРДАПОЛОВА Маргарита Анатольевна
КАЛИНИЧЕНКО Александр Сергеевич и др.

**ТЕХНОЛОГИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ
НА ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВЕ МЕТОДАМИ
ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ**

Подписано в печать 26.11.2020. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.
Усл. печ. л. 16,33. Уч.-изд. л. 12,77. Тираж 100. Заказ 687.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет.
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя
печатных изданий № 1/173 от 12.02.2014. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.