

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

На правах рукописи



Бушуева Евдокия Геннадьевна

**ПОВЕРХНОСТНОЕ УПРОЧНЕНИЕ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ
АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ 12Х18Н9Т МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ
ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ
«АМОРФНЫЙ БОР - Me (Cr, Fe, Ni)»**

2.6.17– материаловедение

Диссертация на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Батаев Владимир Андреевич

Новосибирск - 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ УПРОЧНЕНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ (литературный обзор)	19
1.1 Классификация, структура, свойства хромоникелевых сталей.....	20
1.1.1 Хромоникелевые стали с устойчивым аустенитом	22
1.1.2 Хромоникелевые стали со структурой нестабильного аустенита	23
1.2 Упрочнение поверхностных слоев хромоникелевых аустенитных сталей... ..	25
1.2.1 Деформационное упрочнение аустенитных сталей	25
1.2.2 Упрочнение аустенитных сталей высокопрочными частицами	27
1.2.3 Методы химико-термической обработки хромоникелевых сталей.....	30
Выводы по главе 1.....	38
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	40
2.1 Материалы исследования	40
2.2 Оборудование и режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих смесей.....	42
2.3 Структурные исследования поверхностно-упрочненных материалов.....	44
2.3.1 Световая микроскопия.....	45
2.3.2 Растровая электронная микроскопия	45
2.3.3 Рентгенофазовый анализ	46
2.3.4 Количественный анализ концентрации бора в наплавленных слоях	46
2.4 Определение механических и триботехнических свойств материалов.....	48
2.4.1 Определение микротвердости композиции «основной материал – наплавленный слой»	48
2.4.2 Оценка износостойкости наплавленных материалов.....	49
2.4.3 Испытания материалов на ударный изгиб.....	54
2.5 Определение магнитных свойств (магнитной проницаемости) наплавленных материалов	55
2.6 Определение коррозионной стойкости наплавленных слоев.....	56

2.6.1 Метод анодного травления в ингибированной серной кислоте (электрохимический подход).....	57
2.6.2 Травление материалов в азотной кислоте с определением потери массы (испытания по Хью).....	58
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАПЛАВЛЯЕМЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ <i>B - Me (Cr, Fe, Ni)</i> НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ.....	60
3.1 Особенности строения поверхностно-упрочненных материалов, полученных при наплавке порошка аморфного бора.....	61
3.2 Влияние смачивающего компонента на структуру поверхностных слоев стали 12Х18Н9Т, упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой обработки.....	68
3.3 Влияние концентрации хрома в наплавляемой порошковой смеси на структуру модифицированных слоев стали 12Х18Н9Т.....	81
Выводы по главе 3.....	88
ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, УПРОЧНЕННОЙ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ СМЕСЕЙ <i>B-10</i> мас. % <i>Me (Cr, Fe, Ni)</i> И <i>B-(5–30</i> мас. %) <i>Cr</i>	90
4.1 Триботехнические исследования поверхностных слоев, сформированных на заготовках из хромоникелевой аустенитной стали.....	90
4.1.1 Испытания материалов в условиях трения о закрепленные абразивные частицы.....	90
4.1.2 Испытания материалов в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы.....	97
4.1.3 Износостойкость образцов в условиях гидроабразивного воздействия..	100
4.1.4 Стойкость материалов в условиях газоабразивного изнашивания.....	106
4.2 Ударная вязкость поверхностно-упрочненной хромоникелевой аустенитной стали.....	110

4.3 Коррозионная стойкость поверхностно легированных слоев, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей <i>B – Me (Cr, Fe, Ni)</i>	116
4.3.1 Оценка коррозионной стойкости материалов (качественный метод) ..	117
4.3.2 Оценка коррозионной стойкости материалов весовым методом.....	132
Выводы по главе 4.....	146
ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	148
5.1 Рекомендации по оптимизации технологии получения высококачественных износостойких борсодержащих слоев на заготовках из стали 12Х18Н9Т	149
5.1.1 Упрочнение поверхностных слоев литейной пресс-формы	150
5.1.2 Упрочнение корпуса клапана телеметрической системы.....	151
5.1.3 Модифицирование внутренних поверхностей гальванических ванн... ..	155
5.2 Использование результатов исследований в учебном процессе.....	156
Выводы по главе 5.....	157
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	159
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	163
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Центр технологий литья».....	185
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «ЭкспертНефтеГаз».....	186
ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в АО НЗР «Оксид»	187
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе	188

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

К числу стратегически важных отраслей производства в современной России относятся химическая, нефте- и газодобывающая промышленность, электроэнергетика, машиностроение. Для изготовления конструкций ответственного назначения в этих отраслях широко применяются хромоникелевые аустенитные стали, что обусловлено их высокой пластичностью, трещиностойкостью, коррозионной стойкостью, технологичностью. Однако одной из проблем, ограничивающих использование хромоникелевых аустенитных сталей в качестве материалов триботехнического назначения, является их низкая стойкость в условиях абразивного и гидроабразивного изнашивания. Износ сталей происходит при воздействии абразивных частиц, например, отработанной породы, глины, песка и др. Рациональным решением, позволяющим в значительной степени улучшить указанные характеристики, является нанесение на изнашиваемые поверхности износостойких защитных слоев. Кроме того, одним из специфических требований, предъявляемых к материалам для изготовления деталей и узлов специального оборудования (телеметрических систем), используемых в нефтедобывающей промышленности, является обеспечение магнитной проницаемости (μ) на уровне менее 1,01.

Важнейшими факторами, определяющими износостойкость поверхностно упрочненных хромоникелевых аустенитных сталей, являются состав материалов, наносимых на поверхность заготовок, и структура, возникающая на стадии кристаллизации жидкой ванны. Формирование в поверхностных слоях карбидных частиц способствует повышению уровня износостойкости, однако отрицательно сказывается на коррозионной стойкости хромоникелевых сталей. Нитриды оказывают положительное влияние на химическую стойкость, при этом износостойкость материалов возрастает незначительно.

Нанесение на заготовки из хромоникелевых сталей поверхностных борсодержащих слоев представляется одним из наиболее рациональных технических решений. Диффузионное борирование, традиционно применяемое для упрочнения

легированных сталей, приводит к увеличению комплекса их эксплуатационных свойств. Боридные слои позволяют увеличивать ресурс изделий, эксплуатирующихся в условиях абразивного, газо-, гидроабразивного изнашивания, коррозионного воздействия при высоких температурах и в нормальных температурных условиях. В то же время технология диффузионного борирования имеет ряд недостатков, к числу которых относится небольшая толщина упрочненных слоев (≤ 200 мкм) и большая длительность процесса температурного воздействия, обуславливающая высокие трудо- и энергозатраты.

Решение отмеченных проблем может быть основано на использовании новых эффективных методов поверхностного упрочнения хромоникелевых сталей. Одним из них является вневакуумная электронно-лучевая наплавка (ВЭЛН) или вневакуумная электронно-лучевая обработка (ВЭЛО) порошковых борсодержащих смесей, позволяющая с высокой производительностью получать на поверхностях стальных заготовок упрочненные слои большой толщины (до 3 мм). В то же время формирование защитных слоев с использованием высококонцентрированного источника энергии, которым является электронный луч, выведенный в воздушную атмосферу, представляет собой сложный, малоизученный технологический процесс. Особенности, характерными для него, являются высокие скорости нагрева и охлаждения обрабатываемых материалов, ликвация химических элементов при кристаллизации поверхностных слоев. По этой причине важной задачей является выбор оптимальных технологических параметров электронно-лучевой наплавки, определяющих морфологию и фазовый состав упрочняющих частиц, их распределение в матричном материале, а в итоге – уровень износостойкости хромоникелевых аустенитных сталей.

Важную роль играет выбор составов наплавляемых порошковых смесей, обеспечивающих формирование частиц боридов в поверхностных слоях заготовок из стали 12Х18Н9Т при их поверхностном электронно-лучевом легировании в воздушной атмосфере. Введение в порошковые смеси смачивающих компонентов определяет особенности ванны жидкого расплава и комплекс свойств материала, получаемого в процессе последующей кристаллизации.

Поиск рациональных технологических решений, направленных на формирование износостойких слоев на поверхности изделий из хромоникелевой стали с использованием высокоэнергетических методов обработки, представляет собой актуальную материаловедческую задачу. Изучение основных механизмов структурно-фазовых преобразований, происходящих при высокоскоростном поверхностном легировании хромоникелевых сталей, позволит расширить представления о влиянии на материалы концентрированных потоков энергии.

Для получения экспериментальных образцов в работе применялась уникальная по ряду параметров технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов, разработанная в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН. Одно из важных достоинств установок, реализующих этот технологический процесс, заключается в высоких значениях производительности и коэффициента полезного действия. По данным литературных источников, в качестве наплавляемых порошков может применяться широкий спектр металлических и неметаллических материалов.

При выполнении диссертационной работы функцию основного металла выполняли плоские заготовки из хромоникелевой стали 12Х18Н9Т. Для электронно-лучевой наплавки использовали порошковые смеси аморфного бора, особенностью которого по отношению к кристаллическому является его более высокая реакционная способность, и смачивающих компонентов, которыми являлись железо, хром и никель. Основными структурными составляющими в наплавленном слое, обеспечивающими упрочняющую функцию, являлись бориды железа и хрома. Проведенные исследования показали, что формирование боридных частиц обеспечивает высокий уровень прочностных свойств и износостойкости поверхностных слоев. Микротвердость, обусловленная присутствием в поверхностных слоях боридов, достигает 1600 *HV*, что значительно выше микротвердости слоев, упрочненных карбидами (1200 *HV*) и нитридами (950 *HV*).

Наплавка аморфного бора в отсутствии дополнительных компонентов приводит к формированию покрытий малой толщины (до 1 мм), характеризующихся неоднородной структурой и присутствием множества дефектов в виде трещин, пор,

раковин. Введение в наплавочную смесь порошков железа, хрома и никеля, выполняющих функцию смачивающих компонентов, позволяет существенно повысить качество модифицированных слоев. Следует подчеркнуть, что все три указанных компонента входят в состав хромоникелевой аустенитной стали. Учитывая склонность никеля и хрома к пассивации, предполагается, что уровень коррозионной стойкости наплавленных слоев будет соответствовать стали 12Х18Н9Т или превысит его. Экспериментально добивались, чтобы уровень магнитной проницаемости материалов с покрытиями не превышал значения 1,01, требуемого от немагнитных сталей.

В процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей бора и смачивающих компонентов формируются упрочненные слои толщиной до 3 мм. Строение слоя можно представить, как пластичную матрицу с распределенными в ней высокопрочными фазами. Частицы, возникшие при вневакуумной электронно-лучевой наплавке борсодержащего порошка на хромоникелевую сталь, характеризуются стехиометрией типа Me_2B .

Для оценки эффективности технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки в работе проводился сравнительный анализ структурного состояния материалов, их механических и триботехнических характеристик. Современное аналитическое оборудование, используемое при выполнении диссертации, позволило детально исследовать структурно-фазовые изменения, происходящие в поверхностных слоях стали 12Х18Н9Т при вневакуумной электронно-лучевой наплавке борсодержащих порошковых смесей.

Одним из критериев качества борированных материалов являлся уровень их стойкости в разных условиях абразивного изнашивания. Поверхностно легированные материалы подвергали воздействию закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива, изучали характер их поведения в условиях газоабразивного изнашивания при разных углах атаки абразива. В число наиболее важных задач, решаемых в работе, входило формирование структуры, обеспечивающей стойкость материалов при воздействии гидроабразивной среды.

Работа выполнена в соответствии с проектом «Разработка и создание линейки промышленного роботизированного оборудования на основе мультиспечевой электронно-лучевой технологии для высокопроизводительного аддитивного производства крупногабаритных металлических и полиметаллических деталей, узлов и конструкций для ключевых отраслей РФ», (соглашение №14.610.21.0013, уникальный идентификатор проекта *RFMEFI61017X0013*); в рамках НИОКР НГТУ («Формирование многофункциональных боросодержащих покрытий на хромоникелевой стали методом вневакуумной электронно-лучевой обработки»), а также проекта РФФИ № 19-33-90201 по поддержке работ, выполняемых аспирантами «Исследование закономерностей формирования износостойких покрытий на поверхности хромоникелевой аустенитной стали, полученных методом наплавки аморфного бора с использованием электронно-лучевых технологий».

Степень разработанности темы исследования

Поверхностное упрочнение стальных заготовок боридами является технологическим процессом, широко востребованным в промышленном производстве. Разработка технологии борирования началась в 90-е годы XIX века Ф. Осмондом, Дж. О. Арнольдом, Х. Муассаном, Г. Шарпи. Речь идет, в первую очередь, о диффузионном насыщении поверхностных слоев сталей бором, результатом которого является формирование высокопрочных боридных частиц. Подробный анализ технологии борирования содержится в работах Н. П. Чижевского, М. Г. Круковича, Л. Г. Ворошнина и др. Интерес к этому процессу обусловлен свойствами получаемых материалов, к которым относятся высокие значения твердости, износостойкости, коррозионной стойкости. Широкий спектр исследований материалов, полученных различными методами борирования, выполнен специалистами из российских (Москва, Санкт-Петербург, Челябинск, Екатеринбург, Томск, Барнаул, Улан-Удэ, Брянск и др.) и зарубежных (США, Германия, Белоруссия, Украина, Китай и др.) университетов и научных организаций.

С развитием высокоэнергетических методов обработки, характеризующихся высокой производительностью, основной фокус исследований сместился в область формирования защитных слоев, полученных с использованием лазерных и электронно-лучевых технологий. Важнейшим достоинством лазерных технологий является их высокая технологичность. К основным преимуществам электронно-лучевой обработки относится возможность электронного пучка проникать вглубь материала. Большой объем исследований, связанных с технологией вневакуумного электронно-лучевого оплавления порошковых смесей на стальных заготовках, выполнен специалистами Института физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН (г. Новосибирск), Новосибирского государственного технического университета, Университета науки и технологий (г. Поханг, Южная Корея).

Профессор И. М. Полетика (ИФПМ СО РАН) с соавторами подробно исследовала процесс вневакуумной электронно-лучевой наплавки тугоплавких соединений на углеродистые и легированные, в том числе хромоникелевые аустенитные стали. Были подробно изучены структурные и фазовые превращения в наплавленных слоях при различных режимах электронно-лучевого воздействия. Результатом проведенных исследований является оптимизация технологических режимов наплавки и формируемой при их реализации структуры поверхностно легированных сплавов. Сплавы, полученные при вневакуумной электронно-лучевой наплавке на стальные заготовки боридов титана и молибдена, а также карбида бора и ряда других порошковых материалов, были изучены специалистами ИЯФ СО РАН и Университета науки и технологии г. Поханг. Следует отметить, что материалы, сформированные в процессе высокоэнергетического воздействия электронным пучком, выпущенным в воздушную атмосферу, изучены выборочно. Для получения достоверных, обоснованных выводов о достоинствах этой технологии необходимы более детальные и системные исследования. Представленная к защите диссертационная работа ориентирована на расширение возможностей улучшения комплекса свойств стальных заготовок путем формирования в их

поверхностных слоях боридных фаз. В современной литературе технические решения, основанные на реализации этого подхода, анализируются редко.

Цели и задачи исследования

Диссертационная работа ориентирована на поиск эффективных составов модифицирующих добавок, позволяющих повысить износостойкость поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали, сохранив при этом уровень коррозионной стойкости и магнитные свойства материала.

Цель диссертационной работы заключается в обосновании рациональных составов порошковых смесей системы *B-Me (Cr, Fe, Ni)*, при вневакуумной электронно-лучевой наплавке которых формируется структура, обеспечивающая рост триботехнических свойств поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали 12X18H9T.

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

1. Изучить структурно-фазовые преобразования в процессе формирования износостойких слоев на заготовках из хромоникелевой аустенитной стали марки 12X18H9T с использованием технологии наплавки порошковых смесей системы *B-Me (Cr, Fe, Ni)* пучками электронов, выпущенными в воздушную атмосферу.

2. Изучить влияние концентрации смачивающего компонента (*Cr, Fe, Ni*) на структуру и фазовый состав поверхностно легированных слоев.

3. Оценить стойкость борсодержащих слоев, наплавленных на заготовки из хромоникелевой аустенитной стали, в различных условиях абразивного изнашивания.

4. Оценить влияние состава наплавочных смесей на коррозионную стойкость и магнитную проницаемость борсодержащих материалов, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей системы *B-Me (Cr, Fe, Ni)*.

5. Представить рекомендации по формированию на поверхности заготовок из аустенитной стали борсодержащих износостойких слоев с использованием пучков релятивистских электронов, выведенных в атмосферу.

Научная новизна работы

1. Изучены структурно-фазовые преобразования, происходящие в поверхностных слоях стали 12Х18Н9Т при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошка аморфного бора, а также смесей аморфного бора и смачивающих компонентов (*Cr, Fe, Ni*). Показано, что слои, сформированные в отсутствие в наплавочных смесях порошков железа, хрома и никеля, характеризуются малой толщиной (менее 1 мм), неоднородным строением и образованием дефектов в виде пор, трещин и расслоений.

2. Установлено, что введение в борсодержащие наплавочные смеси 5–10 мас. % смачивающих компонентов (*Cr, Fe, Ni*) приводит к формированию в поверхностно легированных слоях высокопрочных боридов Me_2B (бориды хрома и легированные хромом бориды железа), распределенных в эвтектике пластинчатого типа. Увеличение количества смачивающего компонента до 20 и 30 мас. % сопровождается разбавлением ванны расплава, снижением количества бора до 6 мас. % и формированием в поверхностных слоях структуры, характеризующейся преимущественно твердорастворным типом упрочнения.

3. Определен состав наплавочных смесей, обеспечивающий высокий комплекс свойств поверхностно легированных сплавов. Максимальной износостойкостью при воздействии закрепленных частиц абразива, в пять раз превышающей стойкость немодифицированной стали 12Х18Н9Т, обладает сплав, полученный при наплавке аморфного бора с 10 мас. % порошка хрома. В условиях гидроабразивного изнашивания при угле атаки 20 градусов уровень его стойкости в 2 раза по сравнению с аустенитной хромоникелевой сталью. Высокий уровень сопротивления изнашиванию наплавленного материала обеспечивают кристаллы боридов хрома и боридов хрома, легированных железом, распределенные в эвтектической матрице.

4. Экспериментально установлено, что увеличение содержания хрома в наплавочной смеси от 5 до 30 мас. % сопровождается двукратным повышением коррозионной стойкости поверхностных слоев в сравнении с исходной сталью 12Х18Н9Т. Показано, что увеличение коррозионной стойкости обусловлено

повышением в полученных сплавах доли хрома и формированием в модифицированных слоях химически стойких кристаллов боридов хрома Cr_2B .

5. Изучено влияние боридов типа Me_2B ($Me=Cr, Cr+Fe$) на магнитные свойства слоев, сформированных на поверхности заготовок из хромоникелевой аустенитной стали. Установлено, что уровень магнитной проницаемости μ всех материалов, полученных при использовании в качестве смачивающего компонента хрома, составил ≤ 1 . Полученные экспериментально результаты объясняются образованием парамагнитных боридов хрома Cr_2B .

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы определяется совокупностью данных, расширяющих представления о возможности улучшения комплекса свойств хромоникелевых аустенитных сталей при их поверхностном легировании в процессе наплавки борсодержащих порошковых смесей пучками электронов, выведенными в воздушную атмосферу. Установлено, что положительный эффект от боридов типа Me_2B ($Me=Cr, Cr+Fe$) проявляется при воздействии агрессивных сред, а также в различных условиях абразивного изнашивания поверхностно легированных сплавов. Полученные при выполнении диссертации результаты могут быть использованы при разработке новых технических решений, обеспечивающих улучшение структуры высоколегированных аустенитных сталей.

Практическая значимость диссертационной работы основана на возможности использования полученных результатов при решении задач, актуальных для ряда отраслей промышленного производства. Сформированные в процессе электронно-лучевой наплавки материалы могут быть рекомендованы для изделий, эксплуатируемых в условиях гидроабразивного изнашивания. Высокий уровень коррозионной стойкости, а также стойкости полученных в работе материалов в условиях абразивного изнашивания позволяют использовать их при производстве оборудования для нефтехимии и геологоразведки. Важная особенность, характерная для реализуемых в работе решений, заключается в повышении твердости и износостойкости поверхностно легированной стали при сохранении ею немагнитных свойств.

Полученные в работе результаты используются в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров по направлению «Материаловедение». Технические решения по упрочнению корпусов клапанов телеметрической системы, применяемых в процессе бурения нефтяных скважин, переданы в ООО «ЭкспертНефтеГаз». Стойкость изделий, обработанных по предложенной технологии, в 2,5 раза выше по сравнению с используемыми в настоящее время материалами. Износостойкость литейных пресс-форм, упрочненных по разработанной в диссертации технологии, в 2,2 раза выше по сравнению с изделиями, полученными по технологии, используемой в ООО «Центр технологии литья». Испытания разработанных материалов в АО НЗР «Оксид» свидетельствуют о двукратном повышении коррозионной стойкости материала гальванических ванн при использовании обоснованных в работе технических решений. Магнитная проницаемость (μ) сплава, полученного при наплавке смеси аморфного бора и 10 мас. % хрома, составила менее 1,01, что соответствует требованиям, предъявляемым к гальваническому оборудованию.

Методология и методы исследования

Наплавку борсодержащих порошковых смесей осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 в Институте ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН. Важнейшая особенность данного ускорителя заключается в выводе мощного пучка электронов в воздушную атмосферу, что обеспечивает высокую производительность технологического оборудования.

Для решения поставленных в работе задач был проведен анализ структуры, механических и триботехнических свойств материалов, полученных путем наплавки порошковых смесей аморфного бора и смачивающих компонентов на хромоникелевую аустенитную сталь. Проведенные эксперименты наглядно демонстрируют влияние параметров наплавки на структуру и фазовый состав слоев, формирующихся в процессе высокоэнергетического воздействия на материалы. Варьирование режимов электронно-лучевой обработки позволило выявить влияние характера распределения боридных частиц в поверхностных слоях хромоникелевой

аустенитной стали на уровень прочностных свойств, износостойкости, коррозионной стойкости сплавов.

Аналитические исследования полученных в работе материалов выполнены на современном материаловедческом оборудовании центра коллективного пользования НГТУ. Металлографические исследования проведены на оптическом микроскопе *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*. Структуру наплавленных слоев, поверхностей разрушения после механических испытаний, а также особенности коррозионных повреждений образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO50 XVP*. Для определения химического состава полученных материалов использовали энергодисперсионный анализатор *X-ACT (Oxford Instruments)*. Фазовый состав материалов анализировали на θ - θ -дифрактометре *ARL X'TRA* и циклическом ускорителе *PETRA III* (немецкий электронный синхротрон *DESY*).

Характер изменения микротвердости по глубине наплавленных слоев оценивали на микротвердомере *Wolpert Group 402 MVD*. Для измерения ударной вязкости материалов использовали маятниковый копер *Metrocom 06103300*. Износостойкость полученных сплавов определяли в условиях трения о закрепленные абразивные частицы (ГОСТ 17367-71), трения о нежестко закрепленные частицы абразива (ГОСТ 23.208-79), а также в условиях газоабразивного (ГОСТ 23.201-78) и гидроабразивного воздействия. Коррозионные испытания полученных материалов проводили методом анодного травления в ингибированной серной кислоте и травления в азотной кислоте с определением потери массы образцов (ГОСТ 6032-2003). Магнитные свойства (магнитную проницаемость) поверхностно легированных сплавов оценивали по ГОСТ 12119.5-98 и международному стандарту *IEC 60404-15*, содержание бора определяли по ГОСТ 12360-82.

Положения, выносимые на защиту

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых материалов состава *B – Me (Cr, Fe, Ni)* приводит к формированию на заготовках из хромоникелевой аустенитной стали упрочненных слоев повышенной толщины, характеризующихся высоким качеством строения.

2. Структура наплавленного борсодержащего слоя, уровень его износостойкости и прочностных свойств определяются наличием в наплавочной порошковой смеси смачивающего компонента, его типом и содержанием. Введение смачивающего компонента позволяет увеличить толщину упрочненного соединениями бора с металлами слоя до 3 мм. Варьирование типом и концентрацией смачивающего компонента приводит к формированию боридов, различных по составу и морфологии, определяющих комплекс физико-механических и коррозионных свойств поверхностно легированных сплавов.

3. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковой смеси аморфного бора и 10 мас. % хрома позволяет сформировать в поверхностных слоях стальных заготовок первичные кристаллы борида хрома и легированные бориды железа, прочно закрепленные в пластичной матрице. По сравнению с хромоникелевой аустенитной сталью структура этого типа обеспечивает двукратное повышение коррозионной стойкости, снижение уровня магнитной проницаемости μ до 0,99, повышение износостойкости в 2,5 раза в условиях гидроабразивного воздействия (при малых углах атаки 20°) и в 5 раз при воздействии закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц.

4. Технология вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей рекомендуется для упрочнения изделий, используемых в нефтедобывающей промышленности, подверженных интенсивному воздействию абразивной и агрессивной среды, к которым предъявляются высокие требования по уровню магнитной проницаемости материала.

Степень достоверности и апробация работы

Результаты проведенных исследований получены с использованием аналитического и испытательного оборудования, уровень которого соответствует современным отечественным и зарубежным материаловедческим лабораториям. Достоверность полученных в работе данных обеспечена использованием взаимодополняющих методов исследований, сопоставлением полученных данных с результатами, приведенными в литературе, статистической обработкой экспериментальных данных.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на международной конференции «*Innovations in mechanical engineering*» (г. Кемерово, 2019 г.); международной конференции «*Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies*» (г. Новосибирск, 2018 г.); международной конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2018 и 2019 гг.), всероссийской конференции «Наука. Технологии. Инновации» (г. Новосибирск, 2017 – 2021 гг.); международной конференции «*Progress through Innovations Proceedings International Academic and Research Conference of Graduate and Postgraduate Students*» (г. Новосибирск, 2017 и 2018 гг.); XXIV Уральской школе металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (г. Магнитогорск, 2018 г.); всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы современной науки» (г. Омск, 2018 и 2019 гг.); всероссийской конференции с международным участием «Актуальные проблемы в машиностроении» (г. Новосибирск, 2018 г.); международной конференции «Сварка в России» (г. Томск, 2019 г.); международной конференции «*Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures*» (г. Томск, 2019 г.); междисциплинарном научном форуме с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (г. Москва, 2018 г.).

Личный вклад автора заключался в постановке задач диссертационного исследования, подготовке образцов, проведении экспериментов по вневакуумной электронно-лучевой наплавке материалов, проведении структурных исследований, оценке механических и физических свойств сплавов, анализе экспериментальных данных и сопоставлении полученных результатов с литературными данными, формулировании выводов по результатам исследований.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 2.6.17 - Материаловедение (в соответствии с предыдущей редакцией номенклатуры паспорту специальности 05.16.09 – Материаловедение (в машиностроении)):

1) «теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры материалов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности материалов и изделий» (п.1);

2) разработка покрытий различного назначения (упрочняющих, износостойких и других) и методов управления их качеством (п. 10).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 16 публикаций, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, входящих в список ВАК, 8 публикаций в изданиях, индексируемых в базах данных *Web of Science* и *Scopus*, 5 публикаций в сборниках трудов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 4-х приложений. Общий объем работы составляет 188 страниц и включает 84 рисунка, 8 таблиц, список литературы, состоящий из 176 наименований.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Выражаю благодарность:

– моему научному руководителю д.т.н. В.А. Батаеву, за помощь в постановке задач, планировании экспериментов и обсуждении результатов данной работы;

– моим коллегам, сотрудникам кафедры материаловедения в машиностроении и кафедры химии и химической технологии НГТУ, принимавшим участие в данной работе на различных ее этапах;

– старшему научному сотруднику Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН к.ф.-м.н. М.Г. Голковскому за возможность проведения эксперимента и ценные замечания в исследованиях;

– ведущему научному сотруднику Института гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН д.ф.-м.н. А.А. Штерцеру и инженеру Б.Е. Гринбергу за возможность проведения эксперимента и ценные замечания.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СПОСОБОВ УПРОЧНЕНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ (литературный обзор)

Детали многих современных машин и механизмов эксплуатируются в тяжелых условиях внешнего воздействия. Помимо нагрузок, проявляющихся в процессе эксплуатации, на элементы оборудования воздействуют агрессивные среды, повышенные температуры, абразивные частицы и другие факторы, ускоряющие их выход из строя. Все эти факторы, снижающие ресурс машин и механизмов, приводят в конечном итоге к росту затрат на их эксплуатацию. В настоящее время в распоряжении специалистов имеется множество подходов к решению отмеченных проблем. Один из них основан на том, что в большинстве случаев в особо тяжелых условиях эксплуатации находится не весь объем изделия, а лишь некоторая его часть, главным образом поверхностные слои. По этой причине особое внимание уделяется поиску эффективных технических решений, обеспечивающих повышение стойкости материалов в условиях абразивного, ударно-абразивного изнашивания, воздействия различного рода агрессивных сред [1, 2].

Учитывая разнообразие факторов, негативно отражающихся на длительности работы оборудования, при разработке технологических процессов модифицирования структуры материалов необходимо исходить из особенностей эксплуатации каждого конкретного изделия. Так, например, интенсивность абразивного изнашивания во многих случаях может быть понижена за счет повышения твердости материала. Это обстоятельство лежит в основе разработки многих технологических процессов, результатом которых является увеличение твердости поверхностных слоев стальных изделий. К числу таких процессов относятся различные виды термической и химико-термической обработки [3]. Широко распространены методы упрочнения, основанные на формировании высокопрочных покрытий. Разработаны материалы, обеспечивающие повышение коррозионной стойкости элементов оборудования, длительное время взаимодействующего с агрессивной коррозионной средой [4].

Выбор материалов и технологии их обработки, как правило, связан с необходимостью выполнения ряда условий. Важнейшими из них являются обеспечение комплекса эксплуатационных свойств, экономической эффективности и применение современного технологического оборудования.

1.1 Классификация, структура, свойства хромоникелевых сталей

Коррозионностойкие стали и сплавы незаменимы при производстве многих видов оборудования, используемого в современной нефтехимии, атомной энергетике, пищевой промышленности, медицине, авиации, космонавтике, судостроении. Отечественные коррозионностойкие стали и сплавы имеют более шестидесяти марок, включенных в базовый ГОСТ 5632-72 и более чем четыре десятка марок сталей специального назначения, выпускаемых по техническим условиям [5–7]. Речь идет о материалах различных структурных классов (аустенитного, ферритного, мартенситного, смешанных классов), которые хорошо зарекомендовали себя и успешно используются в промышленном производстве.

Составы сталей, устойчивых к коррозии, выбирают, учитывая свойства сред, в которых предполагается эксплуатация оборудования. Широко используемые в настоящее время стали можно разделить на два основных класса – хромистые, имеющие после охлаждения на воздухе ферритную, мартенситно-ферритную или мартенситную структуру, и хромоникелевые, находящиеся в аустенитном, аустенито-мартенситном или аустенито-ферритном состоянии [8]. Для улучшения эксплуатационных свойств эти стали могут быть подвергнуты дополнительному легированию.

Легирование коррозионностойких сталей и сплавов проводят с целью дополнительного повышения их коррозионной стойкости при эксплуатации материалов в различных средах (влажная атмосфера, морская вода, кислоты, растворы солей, щелочей, расплавы металлов и др.) и обеспечения требуемого комплекса физико-механических характеристик. Устойчивость сталей к коррозии повышается при

введении в их состав хрома, никеля, алюминия, кремния, которые образуют на стали плотные оксидные пленки и увеличивают стойкость к окислению.

Хром является важнейшим легирующим элементом, определяющим свойства коррозионностойких сталей [8, 9]. Как правило, его содержание находится в пределах от 11 до 30 мас %. Увеличение доли хрома сопровождается увеличением стойкости сталей к химическому воздействию [9]. При этом снижается склонность к росту аустенитного зерна, возрастает прокаливаемость сплавов, а также замедляются процессы распада мартенсита [6]. В низкотемпературном состоянии хром является антиферромагнетиком [10], при нагреве выше $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ он переходит в парамагнитное состояние ($\mu = 1,023$) [11]. Соединения хрома с неметаллами обладают парамагнитными свойствами [10].

Не менее важную функцию в коррозионностойких сталях играет никель. Он повышает стойкость сплавов в слабо окисляющих или неокисляющих растворах химических веществ, а также стабилизирует структуру аустенита. Никель положительно влияет на показатели пластичности и вязкости разрушения сталей. Обусловлено это снижением сопротивления кристаллической решетки движению дислокаций и особенностями взаимодействия дислокаций с атомами внедрения. Кроме этого, никель снижает температуру порога хладноломкости и уменьшает чувствительность стали к концентраторам напряжений. Перечисленные факторы обеспечивают рост сопротивления сплавов хрупкому разрушению. Использование никеля в качестве основного металла позволяет получить сплавы с высокой коррозионной стойкостью при эксплуатации в сильных агрессивных кислотах [12]. С точки зрения магнитных свойств никель является ферромагнетиком, его магнитная проницаемость составляет $\mu = 1100$. Введение никеля в сталь является фактором, способствующим повышению ее ферромагнитных свойств [8, 13].

Легирующие аустенитных сталей элементами, образующими твердые растворы замещения или внедрения, во многих случаях сопровождается ростом прочностных свойств. Степень упрочнения твердого раствора определяется влиянием растворенных элементов на электронную структуру матричного материала,

которое выражается в размерном несоответствии атомов легирующего элемента и аустенита [14, 15].

1.1.1 Хромоникелевые стали с устойчивым аустенитом

Аустенитные стали различных структурных типов делятся на стабильные и нестабильные [16–21]. Сплавы, относящиеся к группе стабильных и обладающие высокой коррозионной стойкостью и парамагнитными свойствами, широко применяются в нефтедобывающей и химической промышленности. Характерные для этих сталей свойства определяются особенностями строения стабильного аустенита.

Низкий уровень предела текучести аустенитных сталей (150–350 МПа) затрудняет использование их в качестве материалов для изготовления деталей тяжело нагруженных конструкций. Повышенные прочностные свойства сталей аустенитного класса достигаются в процессе холодной или теплой пластической деформации, упрочнения в результате дисперсионного твердения, а также при реализации фазового наклепа (при последовательном проведении прямого и обратного мартенситных $\gamma \rightarrow \alpha \rightarrow \gamma$ превращений) [8, 21–23].

Общим недостатком, характерным для всех сталей со стабильным аустенитом, является высокое содержание дефицитного никеля и их высокая стоимость. Следует учитывать также снижение стойкости сплавов к коррозии, обусловленное преобразованиями дислокационной структуры в процессе их механического упрочнения [24–26]. Эти обстоятельства заставляют искать эффективные решения, обеспечивающие повышение механических свойств сталей при снижении количества дефицитных и дорогостоящих элементов в их составе. Более дешевыми коррозионностойкими сплавами, относящимися к группе коррозионностойких, являются стали, обладающие структурой нестабильного аустенита [23, 27].

1.1.2 Хромоникелевые стали со структурой нестабильного аустенита

Механизмы упрочнения аустенитных сталей с нестабильной γ -фазой, проявляющиеся в процессе холодной пластической деформации, основаны на фазовых превращениях типа $\gamma \rightarrow \alpha$ или $\gamma \rightarrow \varepsilon$. В результате термомеханической обработки таких сталей, склонных к образованию мартенсита деформации, формируется структура, обеспечивающая высокий уровень прочностных свойств.

Из группы коррозионностойких сталей с нестабильным аустенитом наиболее широкое распространение получили хромоникелевые сплавы, типичными их представителями являются стали 12X18H9, 12X18H9T, 12X18H10T и др. [2, 8]. К основным достоинствам этих сталей следует отнести высокий уровень коррозионной стойкости, повышенную пластичность в закаленном состоянии и склонность к упрочнению в процессе пластической деформации. Они отличаются также высоким уровнем релаксационных свойств при температурах до 200–300 °С [16, 20]. Важной структурной особенностью, характерной для анализируемых сталей в процессе их деформации, является образование мартенсита. В пластически деформируемых сталях результатом превращения является формирование α -фазы. Появление ε -мартенсита возможно лишь при малых степенях обжатия и относительно низких температурах. Объемная доля ε -мартенсита мала. При дальнейшем развитии деформации он преобразуется в α -мартенсит. При обжатии с большими степенями α -мартенсит образуется непосредственно из аустенита, минуя промежуточную стадию, связанную с формированием ε -фазы. Таким образом, в сильнодеформированных хромоникелевых аустенитных сталях ε -мартенсит практически не наблюдается [23, 27].

Прочностные свойства этого класса сталей дополнительно могут быть повышены в процессе последеформационного отпуска при 420–450 °С. Длительность изотермической выдержки, как правило, составляет 0,5–1,0 ч. Результатом процессов старения, развивающихся в нагретом состоянии, является умеренный рост предела прочности (15–20 %) и более заметное (до 40–50 %) повышение предела

упругости. Одновременно происходит снижение пластических свойств материалов.

Для хромоникелевых аустенитных сталей характерен ряд недостатков. В частности, их отличает пониженная склонность к релаксации напряжений при температурах выше 300 °С. В некоторых случаях, связанных с изготовлением оборудования, эксплуатирующегося в тяжелых условиях внешнего нагружения, уровень прочностных свойств хромоникелевых сталей не отвечает поставленным требованиям. Одним из существенных недостатков этих сплавов является также низкое сопротивление абразивному изнашиванию. Такого рода условия характерны, в частности, для сталей, применяемых в нефтедобывающей отрасли. В ряде случаев возникает необходимость повышения коррозионной стойкости хромоникелевых сталей. По этой причине перед специалистами периодически возникают задачи, связанные с модифицированием анализируемых сплавов, решение которых позволяет повысить показатели прочности, износостойкости, сопротивления коррозии.

В. Р. Баразом, А. Н. Богомоловым, С. В. Грачевым и др. выполнен комплекс исследований [24, 25, 27], связанных с изменением составов аустенитных сталей путем введения таких элементов, как марганец, кремний, молибден, ванадий, медь. Результатом легирования сплавов является существенное повышение их физико-механических свойств (прочностных характеристик, склонности к релаксации напряжений). При этом появляется возможность избежать существенного удорожания материалов по сравнению с существующими аналогами. В работе [26, 28] было показано, что дополнительное повышение прочностных свойств сталей достигается в процессе их последеформационного нагрева и связано с образованием дисперсных частиц карбидной фазы типа $(Fe, Cr)_7C_3$. В то же время результатом высокотемпературного (600 °С) старения является склонность сплавов к коррозионному разрушению, обусловленному активным распадом матричных твердых растворов и выделением карбидной фазы, обогащенной хромом.

Полагают, что изменение химического состава анализируемых сталей не всегда является оптимальным решением, поскольку в большинстве случаев не может обеспечить требуемое сочетание высоких показателей стойкости к абразивному

изнашиванию и коррозии [27, 29, 30]. Эффективное решение указанной проблемы может быть связано с использованием технологий поверхностного упрочнения сталей.

1.2 Упрочнение поверхностных слоев хромоникелевых аустенитных сталей

Имеющиеся в распоряжении специалистов способы модификации поверхностных слоев заготовок из хромоникелевых аустенитных сталей можно разделить на две группы. К одной из них относятся процессы, основанные на химико-термической обработке (ХТО) сплавов (цементация, азотирование, борирование, нитроцементация и другие), термической обработке (закалка и старение) и деформационном упрочнении (наклеп) [9]. Во вторую группу входят процессы нанесения защитных покрытий и формирования наплавленных слоев [21, 29–32].

1.2.1 Деформационное упрочнение аустенитных сталей

В ряде случаев требуемый комплекс свойств аустенитных сталей может быть обеспечен путем термической обработки (закалка и старение) либо термомеханического упрочнения, включающего пластическую деформацию закаленной стали и последующее ее старение. В первом случае положительный эффект достигается при использовании стареющих сплавов, склонных к эффективному дисперсионному твердению, сопровождающемуся выделением избыточных фаз (карбидных, интерметаллидных, карбидно-интерметаллидных) [13, 29, 31, 33]. Поскольку интенсивность упрочнения при старении зависит от объемной доли указанных фаз, упрочняемые стали должны содержать соответствующее количество углерода и иметь достаточную концентрацию легирующих элементов. В аустенитных сталях требуемые значения прочности могут быть получены при реализации дислокационных механизмов упрочнения, реализуемых при наклепе металлических материалов. Условие, выполнение которого является обязательным, связано с обеспечением технологической пластичности сталей, позволяющей достичь больших

суммарных деформаций. Дополнительно прочностные свойства можно повысить в процессе последующего старения сталей [34].

В литературе отражены различные представления о механизмах деформационного упрочнения сталей с неустойчивым аустенитом. Приводятся результаты анализа преобразований, характерных для процессов деформационного наклепа материалов. Речь идет не только об исходной фазе (аустените), но и вновь образующейся (мартенсите) [28]. Отмечается особая роль полиморфного превращения [17, 24, 27]. В процессе преобразований, развивающихся по бездиффузионному механизму, в результате появления в аустенитной матрице высокодисперсных кристаллов мартенсита (типа α или ϵ , либо обеих фаз одновременно), способных наследовать дефекты аустенита, возникает гетерофазная структура [35, 36]. Специалистами отмечается тесная связь между уровнем прочностных свойств сталей с неустойчивым аустенитом, а также объемной долей возникшего в процессе деформации мартенсита [27].

Рост показателей прочности анализируемых аустенитных сталей, подвергнутых пластической деформации, в значительной степени обусловлен повышением дефектности структуры γ -твердого раствора. Механизмы упрочнения, характерные для процессов пластической деформации, связаны с дислокационным скольжением и механическим двойникованием аустенита. Оценивая комплекс свойств пластически деформируемых хромоникелевых сталей, следует учитывать также вклад, который обусловлен их деформационным старением. Результатом этого процесса является частичный распад неравновесных твердых растворов (γ - и α -фаз).

Благоприятное влияние мартенситного превращения, развивающегося в процессе пластической деформации, на комплекс прочностных свойств сталей показано на примере волочения. Его роль заключается не только в облегчении процессов пластического течения (и вследствие этого в устранении локальных пиковых напряжений), но также и в непосредственном участии в структурном упрочнении благодаря образованию дисперсных кристаллов мартенсита [28].

Следует подчеркнуть, что развитие процессов деформационного упрочнения сопровождается существенным снижением коррозионной стойкости

анализируемых материалов [37–39]. Одна из важных особенностей, обусловленных полиморфными превращениями в хромоникелевых аустенитных сталях, связана с изменением их магнитных свойств. Появление магнитной фазы (мартенсита) может быть неприемлемо для деталей, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред и магнитного поля.

1.2.2 Упрочнение аустенитных сталей высокопрочными частицами

Процессы деформационно-термического упрочнения аустенитных сталей, основанные на сочетании структурных преобразований, развивающихся на стадиях предварительной деформации и последующего старения, обеспечивают возможность дополнительного повышения прочностных свойств за счет изменения дислокационной структуры деформированной стали, а также увеличения объемной доли и изменения характера распределения мелкодисперсных выделений [40]. Деформация хромоникелевых аустенитных сталей в холодном состоянии способствует выделению в них при низких температурах старения карбидов типа $(Cr, Fe)_{23}C_6$ и TiC . Дополнительное введение в анализируемые сплавы ниобия, титана, ванадия, алюминия, молибдена, кобальта и других элементов, способствующих снижению энергии дефектов упаковки, изменяет фазовый состав выделений. В легированных таким образом сталях возможно образование интерметаллидных фаз типа Fe_2Nb , Ni_3Ti , $NiAl$, Ni_3Al и др.

Стали с карбидным упрочнением

Стали с карбидным упрочнением предназначены для эксплуатации в нагруженном состоянии при температурах 650–750 °С. Карбидообразующие элементы (V , Nb , W , Mo) связывают часть углерода в специальные карбиды, упрочняющие аустенитную матрицу. В частности, речь идет о карбидах ванадия и ниобия (VC , NbC), а также карбидах хрома. Последние могут растворять в себе ряд других элементов (Fe , W , Mo и др.). Поэтому в зависимости от характера легирования и режима термической обработки стали состав карбидов изменяется ($Me_{23}C_6$, Me_7C_3).

[6, 41]. Чем сложнее по составу карбидные фазы и более легированным является аустенит, тем больше заметен эффект упрочнения сталей на этапе старения, и медленнее развиваются процессы разупрочнения при их нагреве.

Высокодисперсные частицы, выделяющиеся в процессе низкотемпературного старения аустенита, представляют собой структурный фактор, объясняющий возможность существенного упрочнения хромоникелевых сталей. Следует, однако, подчеркнуть, что одновременно с ростом прочностных свойств снижается пластичность анализируемых сплавов, а также возрастает их чувствительность к хрупкому разрушению. Старение при повышенных температурах приводит к частичной коагуляции карбидных фаз, способствует снятию напряжений, возникающих при низкотемпературном старении [4]. В работах [34, 40, 42–44] отмечается, что формирование карбидов хрома сопровождается снижением коррозионной стойкости стали. Причина такого поведения материалов связана со снижением концентрации хрома в твердом растворе.

Стали с интерметаллидным упрочнением

Введение в хромоникелевые стали дополнительных элементов сопровождается формированием легированного железоникелевого аустенита, при распаде которого в процессе старения формируются упрочняющие частицы в виде интерметаллидных фаз типа γ' - $(Ni, Fe)_3(Ti, Al)$ и фаз Лавеса - Fe_2Mo , Fe_2W , $Fe(Mo, W)$ и др. [34].

При изучении анализируемых сплавов особое внимание уделяют соединениям типа A_3B , представляющим собой выделения упорядоченных ГЦК (γ')-, ОЦК (γ'')- и ГПУ (η)-фаз. Благоприятное влияние этих фаз связывают с проявлением упрочняющего эффекта, стабильностью структуры материала при нагреве, отсутствием склонности к охрупчиванию. К числу факторов, которые учитывают при объяснении свойств сталей, содержащих A_3B -фазы, относят их пластичность, когерентную связь с матрицей твердого раствора, стабильность при повышенных температурах [13, 24].

Для фаз Лавеса (Fe_2Al , Zr_2Al , Fe_2Mo , Co_2Ti , Ni_2Ta , $(Fe, Si)_2Mo$, $Fe_2(Ni, Nb)$ и др.) характерны кубическая и гексагональная кристаллические решетки. Анализ большого числа фаз Лавеса показал, что основным фактором, определяющим возможность их образования, является соотношение атомных размеров компонентов. Присутствие этих фаз может сопровождаться охрупчиванием при комнатной температуре. При повышенных температурах их влияние является менее опасным. Более того, во многих теплостойких и жаропрочных сплавах фазы Лавеса удастся использовать в качестве упрочняющего фактора без существенного охрупчивания [6]. В хромоникелевых сталях дисперсные частицы фаз Лавеса выделяются при длительном старении в интервале температур 500-600 °С. Располагаясь в объеме зерна, они незначительно снижают ударную вязкость, в то же время повышая уровень прочности сплавов [45].

Электронные соединения или фазы Юм-Розери обладают характерными для металлических материалов решетками типа ОЦК, ГЦК и ГПУ. Структура этих фаз определяется главным образом электронной концентрацией, т.е. отношением числа валентных электронов к числу атомов в элементарной ячейке. При образовании электронных соединений металлы переходных групп проявляют переменную валентность, что обусловлено перекрытием d - и s -уровней.

Повышение степени легирования сталей с целью улучшения комплекса их механических свойств к положительным результатам приводит не всегда. В структуре сплавов с повышенным содержанием таких элементов как Mo и Cr , в зависимости от температуры нагрева под закалку может появиться χ -фаза или R -фаза, а при старении – σ -фаза. По данным работ [8, 9, 46] образование в сложнолегированных сталях системы $Fe-Cr-Ni$ интерметаллидов в виде χ - и R -фаз отрицательно отражается на их свойствах. С учетом этого обстоятельства, при разработке новых сплавов находят такие решения, которые позволяют исключить или ограничить возможность образования охрупчивающих фаз в процессе производства.

Образование в сложнолегированных дисперсионно-твердеющих сталях частиц σ -фазы, представляющей собой интерметаллид $FeCr$ с решеткой тетрагонального типа, всегда сопровождается потерей пластичности и ударной вязкости [46].

Сигма-фаза выделяется при длительных выдержках в интервале температур 500–900 °С и характерна для композиций, в которых с целью повышения коррозионной стойкости повышают содержание хрома. В σ -фазах двухкомпонентных систем могут растворяться атомы других переходных элементов [47, 48]. Увеличение концентрации хрома (в пределах от 20 до 50 мас. %) способствует развитию $\alpha \rightarrow \sigma$ -превращения.

1.2.3. Методы химико-термической обработки хромоникелевых сталей

Методы химико-термической обработки основаны на диффузионном насыщении поверхностных слоев заготовок из металлических сплавов различными элементами и последующей их термической обработке. Обычно хромоникелевые аустенитные стали насыщают азотом, реже – бором. Азотирование и борирование, как правило, соответствуют финальным этапам изготовления деталей.

Азотирование

В результате азотирования поверхностные слои деталей приобретают высокую твердость, при этом сердцевина сохраняет высокую вязкость. Иногда проявляются и другие свойства, например, жаростойкость до температур 800-850 °С, повышение коррозионной стойкости в агрессивных средах.

Авторы работы [49, 50] отмечают, что азот расширяет аустенитную область и тем самым стабилизирует аустенит в большей степени, чем углерод, предоставляя возможность уменьшить содержание никеля в стали. Являясь элементом внедрения, азот, как и углерод обеспечивает проявление механизма твердорастворного упрочнения. Имея несколько меньший диаметр по сравнению с атомом углерода, азот оказывает более сильное влияние на механизм твердорастворного упрочнения. К числу особенностей, характерных для азота, введенного в хромоникелевые стали, относятся снижение энергии дефектов упаковки аустенита, большая энергия взаимодействия с дислокациями, склонность к упорядочению твердого раствора.

При связывании азота в нитриды и карбонитриды реализуется механизм дисперсионного упрочнения сталей. Нитриды в хромоникелевых сталях являются более дисперсными и равномерно распределенными по сравнению с карбидами. Эта особенность дает возможность одновременно обеспечивать высокие показатели прочности, пластичности и вязкости сталей. Нитриды и карбонитриды, выделяющиеся по границам зерен и субзерен, обеспечивают формирование мелкозернистой структуры, способствуя тем самым зернограничному упрочнению азотистых сталей.

Присутствующий в сталях азот снижает температуру начала мартенситного превращения. В то же время, благодаря снижению энергии дефектов упаковки, он может увеличить склонность к образованию мартенсита деформации. Показатели прочности легированных азотом хромоникелевых и хромомарганцевых сталей с устойчивым аустенитом могут быть повышены путем холодной пластической деформации и старения. Повышенное содержание азота, приводя к пересыщению твердого раствора, является фактором, позволяющим усиливать эффект старения во время деформации и в последеформационный период. Результатом сопутствующих старению преобразований может быть снижение температуры распада аустенита, а также стабильности γ -фазы, ухудшение коррозионной стойкости и других свойств сталей [51].

В частности, процессы выделения нитридов и карбонитридов $Cr_{23}(CN)_6$, $Cr_2(CN)$ могут сопровождаться снижением длительной прочности материала. В таких случаях для сохранения свойств необходимо корректировать характер легирования стали, например, уменьшать содержание азота, либо дополнительно вводить другие легирующие элементы.

Несмотря на перечисленные достоинства азотирования, для этого вида химико-термической обработки характерен существенный недостаток, заключающийся в малой толщине упрочненных слоев (до 100 мкм) [52–55]. Отмечается также низкая стойкость азотированных сплавов к ударно-абразивному воздействию [56–58].

Борирование

Соединения металлов с бором – бориды – представляют важный и широкий класс неорганических соединений. Для них характерны такие свойства, как тугоплавкость, высокая химическая стойкость в различных агрессивных средах, а также металлоподобность, выражающаяся в высокой электро- и теплопроводности, магнитных свойствах, специфической электронной структуре. Бориды представляют собой структуры внедрения атомов бора в кристаллические решетки исходных металлов. Поэтому их состав не отвечает обычным степеням окисления элементов. Наиболее распространены бориды составов Me_3B , Me_2B , MeB , Me_3B_4 . Для получения боридов применяют, например, сплавление металла и бора (1.1), а также спекание соответствующих металлов с бором:



Для ускорения процессов образования боридов рекомендуется вместо кристаллического (черного) использовать аморфный (коричневый) бор [75, 76]. Обусловлено это тем, что удельная поверхность аморфного бора ($14 \text{ м}^2/\text{г}$) почти на порядок больше по сравнению с кристаллическим ($1,5 \text{ м}^2/\text{г}$) [59]. В результате этого аморфный бор является более реакционноспособным.

Изучению процессов борирования повышенное внимание специалистов уделяется на протяжении более 50 лет [1, 3–6]. Особый интерес к процессам борирования обусловлен уникальным сочетанием механических, коррозионных, триботехнических свойств получаемых по этой технологии слоев. Важнейшим фактором, определяющим широкое распространение борирования в промышленном производстве, является высокая твердость боридов железа (до 21 ГПа), образующихся в поверхностных слоях стальных заготовок. В присутствии других легирующих элементов, например, хрома или молибдена, твердость боридов может достигать 25–30 ГПа. Наличие в структуре сталей соединений, характеризующихся высоким уровнем твердости, приводит к увеличению износостойкости материалов. Это обстоятельство позволяет применять борирование для поверхностного упрочнения деталей тяжело нагруженных узлов трения [60–62]. Боридам хрома свойственна также высокая коррозионная стойкость и химическая инертность [63].

Процессы диффузионного насыщения бором классифицируют по технологическим признакам, температуре реализации, фазовому составу, структуре модифицированного материала [64]. Одной из наиболее важных и часто используемых является классификация по фазовому составу и структуре.

В насыщенных бором слоях различают:

1. «Классическую» структуру со столбчатыми (игольчатыми) построениями на основе фаз $FeB+Fe_2B$ или только фазы Fe_2B [60, 65]. Структуру такого рода получают методами диффузионного борирования, предполагающими многочасовую длительность процесса. Полученные при этом слои характеризуются высокой твердостью, износостойкостью и крайне низкой пластичностью.

2. Эвтектическую структуру, одной из фаз которой являются бориды железа. Для структуры этого типа характерно присутствие сглаженной границы раздела между упрочненным слоем и основным металлом. Выделяют также псевдоэвтектическую структуру без явно различимой границы раздела. Подобная структура формируется при использовании методов интенсификации процессов диффузионного насыщения, которыми являются, в частности, электрический и плазменный нагрев поверхности. Полученные таким образом слои являются более пластичными, но при этом имеют коррозионную стойкость и триботехнические свойства, характерные для слоев с классической структурой.

Структура и свойства боридных слоев определяются не только внутренними факторами (маркой стали, ее фазовым составом, распределением напряжений в слое), но и внешними, в том числе составом насыщающей среды, температурой и временем термического воздействия, способом теплового воздействия на обрабатываемую поверхность. Сочетание этих факторов определяет комплекс формируемых в процессе борирования свойств поверхностных слоев стальных заготовок, в том числе уровень твердости и пластичности.

Широко применяемые в промышленном производстве технологии диффузионного борирования обеспечивают стабильные результаты, но при этом требуют высоких затрат энергии и характеризуются низкой производительностью.

Несмотря на многолетнее успешное применение процессов борирования, отечественными и зарубежными специалистами продолжают исследования, направленные на улучшение этой технологии [66–69]. Одна из наиболее актуальных задач связана с увеличением скорости насыщения поверхностных слоев бором и повышением производительности химико-термической обработки. Предложенные специалистами решения основаны на ультразвуковом перемешивании борсодержащего расплава [70, 71], использовании реверсивного тока при электролизном борировании [45], электрохимическом борировании в расплавах [71], диффузионном насыщении бором пластически деформированных стальных изделий [72, 73] и др.

Большинство предложенных подходов, усложняющих технологический процесс борирования, практического применения не нашли. Следует отметить, что поиск альтернативных эффективных методов борирования в настоящее время представляет актуальную научную, практически значимую задачу. В последние десятилетия активно обсуждаются технические решения, связанные с насыщением сталей бором при воздействии концентрированных источников энергии [65, 70, 72].

В работах [71, 74, 75] отражены результаты исследований материалов, структура которых модифицирована с использованием технологии лазерного борирования. Описаны особенности строения и свойства борсодержащих слоев, сформированных из обмазок на основе аморфного бора, а также из многокомпонентных насыщающих сред [70, 71]. Экспериментально показано, что при лазерной обработке обмазок толщиной до 250 мкм могут быть сформированы боридные слои глубиной до 370 мкм.

Один из наиболее рациональных подходов к проблеме ускоренного формирования защитных слоев на стальных заготовках основан на использовании электронно-лучевой обработки. Этот технологический процесс позволяет получать равномерные по толщине поверхностные слои сложного химического состава, характеризующиеся мелкодисперсным строением и высокими адгезионными свойствами. Электронный пучок, воздействующий на поверхность заготовки, с высокой скоростью нагревает материал и активизирует диффузионные процессы в металле.

Управляя параметрами электронно-лучевого нагрева, можно варьировать механизм формирования слоя, изменяя его с диффузионного на диффузионно-кристаллизационный [76, 77].

Электронно-лучевое воздействие сопровождается развитием на поверхности металлических заготовок физико-химических процессов, связанных с одновременным воздействием тепла, потока заряженных частиц, перемещением легирующих элементов. В результате сложных структурных преобразований, происходящих на стадиях нагрева и последующего охлаждения материала, в поверхностных слоях возникают мелкодисперсные упрочняющие фазы и изменяются параметры кристаллической решетки.

Процессы электронно-лучевой обработки подобны лазерному воздействию, однако применение первых обеспечивает ряд преимуществ, к которым относятся:

- высокий коэффициент полезного действия (70–80 %);
- отсутствие необходимости применения поглощающих покрытий;
- простота настройки процесса скоростного сканирования обрабатываемой поверхности электронным пучком.

Несмотря на необходимость защиты персонала от рентгеновского излучения и относительно высокую стоимость оборудования, вневакуумная электронно-лучевая наплавка позволяет с высокой производительностью формировать упрочняющие слои на поверхности заготовок из железоуглеродистых сплавов. Реализация данной технологии не требует трудоемкой подготовки обрабатываемой поверхности перед наплавкой, а наплавленные слои характеризуются высокими адгезионными свойствами. В последние десятилетия проведены многочисленные исследования материалов, полученных методами электронно-лучевого борирования в вакууме и в воздушной атмосфере [78–82]. В работе [61] представлены результаты изучения борированных слоев из обмазок, полученных в процессе электронно-лучевой обработки поверхности материалов в вакуумной камере (10^{-3} – 10^{-5} Па) при удельной мощности $(2–2,5) \times 10^3$ Вт/см². Полученные таким образом слои толщиной от 20 до 500 мкм имели эвтектическую структуру, представленную α -твердым раствором бора в железе, а также бориды типа Fe_2B и FeB .

Установлено, что триботехнические свойства наплавленных материалов коррелируют с их твердостью. На результаты испытаний влияет также объемная плотность тугоплавкой составляющей и морфология образующихся фаз. Выделяющиеся в процессе электронно-лучевой наплавки бориды железа способствуют повышению абразивной стойкости исследуемых материалов, а также снижению интенсивности изнашивания в условиях сухого трения скольжения.

Следует отметить, что поверхностное упрочнение материалов пучками электронов в вакуумных камерах имеет ряд недостатков. Во-первых, технологические проблемы возникают при обработке крупногабаритных изделий, поскольку для этих случаев необходимо использовать дорогостоящее оборудование. Откачка вакуумных камер большого объема представляет собой длительный процесс. Кроме того, малая глубина проникновения накладывает ограничения при обработке заготовок на скоростных режимах. Загрязнение чувствительных элементов технологического оборудования образующимися при наплавке газами и микрочастицами снижает их эксплуатационные свойства. Учитывая эти обстоятельства, в последние годы особое внимание уделяется процессу вневакуумной электронно-лучевой наплавки материалов на заготовки из железоуглеродистых сплавов.

Особенности формирования защитных слоев методом вневакуумного электронно-лучевого легирования заготовок из металлических сплавов описаны во многих работах. В качестве наплавочных материалов используют порошки хрома, углерода, бора и др. [71, 83–86]. Экспериментально установлено, что наиболее высокие значения твердости и износостойкости поверхностных слоев обеспечивает структура заэвтектического типа. Так, например, функцию упрочняющей фазы эффективно может выполнять карбоборид $Me_{23}(C, B)_6$ на основе хрома.

Образование боридных фаз в поверхностных слоях сталей сопровождается существенным перераспределением компонентов. Различный характер распределения железа, хрома и никеля в зоне взаимодействия определяется сродством этих элементов к бору [87]. Из основных компонентов, входящих в стали (Fe, Cr, Ni), хром образует наиболее стойкие бориды, поскольку имеет большее сродство к бору, чем никель или железо. По этой причине в поверхностных слоях стали в

первую очередь образуются бориды хрома. Термодинамические расчеты подтверждают этот вывод.

Согласно литературным данным, наиболее предпочтительной фазой, возникающей в процессе борирования, является соединение типа Me_2B , поскольку по сравнению с боридом типа MeB она охрупчивается в меньшей степени. Расчеты, позволяющие оценить тип соединений, образующихся при электронно-лучевой наплавке борсодержащих смесей на заготовки из хромоникелевой аустенитной стали 12X18H9T, представлены ниже. Согласно данным работы [71, 88], температура нагрева поверхности заготовок при воздействии электронного луча составляет ~ 2000 °С. При наплавке аморфного бора на хромоникелевую сталь могут развиваться следующие реакции:



Возможность реализации химических реакций определяется значением энергии Гиббса ΔG [47]. Расчеты этого параметра проводились по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.5)$$

где ΔG – изменение энергии Гиббса, Дж/моль, ΔH – изменение энтальпии реакции, Дж/моль, T – температура, К, ΔS – изменение энтропии реакции, Дж/моль×К.

Изменение энтальпии реакции:

$$\Delta H = \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_{298}^\circ (\text{реак.}), \quad (1.6)$$

где ν_i – количество вещества реагентов и продуктов реакции соответственно (моль), $\Delta_f H_{298}^\circ$ – изменение энтальпии образования вещества продуктов и реагентов соответственно при стандартной температуре (Дж/моль).

Изменение энтропии реакции:

$$\Delta S = \sum_i \nu_i \Delta_f S_{298}^\circ (\text{прод.}) - \sum_i \nu_i \Delta_f S_{298}^\circ (\text{реак.}), \quad (1.7)$$

где ν_i – количество вещества продуктов реакции и реагентов соответственно (моль), $\Delta_f S_{298}^\circ$ – изменение энтропии вещества продуктов реакции и реагентов соответственно при стандартной температуре (Дж/моль×К). В результате проведения расчетов были получены следующие соотношения:

$$\Delta G^{\circ}T = -31000 + 3,37T, \text{ Дж/моль } (Cr_2B);$$

$$\Delta G^{\circ}T = -67358 - 19,7T, \text{ Дж/моль } (Fe_2B);$$

$$\Delta G^{\circ}T = -24100,7 - 17380,3T, \text{ Дж/моль } (Ni_2B).$$

При отрицательных значениях $\Delta G^{\circ}T$ реакция развивается самопроизвольно. Наименьшее значение $\Delta G^{\circ}T$ соответствует процессу образования соединения Cr_2B [57].

Выводы по главе 1

Анализ литературы, представленный в первой главе диссертационной работы, позволяет сделать следующие выводы:

1. Процессы деформационного упрочнения и термической обработки, сопровождающиеся формированием интерметаллидных выделений и образованием карбидных частиц, приводят к снижению коррозионной стойкости хромоникелевых аустенитных сталей и повышению уровня магнитной проницаемости материала.

2. С целью повышения твердости и износостойкости хромоникелевых аустенитных сталей при сохранении уровня их коррозионной стойкости целесообразно использовать методы модифицирования, обеспечивающие формирование в поверхностных слоях высокопрочных боридов металлов с использованием в качестве основного реагента аморфного бора.

3. Широко распространенный в промышленном производстве метод диффузионного насыщения сталей бором характеризуется большой длительностью процесса и малой толщиной упрочненных слоев (не более 200 мкм). Возникающие в процессе борирования соединения типа MeB в значительной степени охрупчивают стали. В присутствии боридов типа Me_2B поверхностно упрочненные материалы являются более пластичными.

4. Применение методов высокоэнергетического воздействия, в том числе лазерного и электронно-лучевого, позволяет устранить недостатки, характерные для процессов диффузионного борирования.

5. В качестве одного из наиболее рациональных методов формирования борсодержащих поверхностных слоев на заготовках из аустенитных хромоникелевых сталей может быть рекомендована наплавка порошковых смесей пучками электронов, выведенными в воздушную среду. Поверхностно легированные слои, полученные с использованием технологии электронно-лучевой обработки материалов, имеют толщину, многократно превышающую слои, полученные традиционными методами борирования.

6. Одним из достоинств, характерных для технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей, является формирование боридов типа Me_2B , распределенных в пластичной матрице. Такое строение поверхностно легированных слоев обеспечивает высокий уровень износостойкости и трещиностойкости материалов.

7. Для легирования поверхностных слоев стальных заготовок рекомендуется в наплавочные смеси вводить порошок хрома. Присутствие этого элемента является фактором, обеспечивающим термическую стабильность и парамагнитность защитных слоев. Формирование боридов способствует повышению твердости, износостойкости и коррозионной стойкости наплавленных материалов.

8. При анализе свойств борсодержащих поверхностных слоев, сформированных на заготовках из хромоникелевых аустенитных сталях, основное внимание специалистов уделяется оценке твердости и износостойкости материалов. Объем исследований, связанных с коррозионной стойкостью борсодержащих поверхностных слоев, весьма ограничен. Отсутствуют данные по изучению магнитных свойств хромоникелевых сталей, формируемых при наплавке борсодержащих смесей.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Диссертационная работа направлена на разработку составов наплавляемых порошковых смесей, обеспечивающих рост износостойкости хромоникелевых аустенитных сталей. Особое внимание уделялось анализу износостойкости в различных условиях абразивного воздействия. Поскольку триботехнические характеристики неразрывно связаны со структурой материалов, детальный анализ процессов тонких структурных преобразований, происходящих в поверхностных слоях стальных заготовок при наплавке композиционных порошковых смесей, позволяет изучать фазовый состав сплавов, возникшие при наплавке структурные составляющие, а также оценить вклад каждого элемента в обеспечение износостойкости хромоникелевой аустенитной стали. Анализ физико-химических свойств упрочненных слоев осуществлялся с учетом результатов коррозионных испытаний и уровня магнитной проницаемости материалов.

В представленном разделе дано обоснование составов наплавляемых порошковых смесей, описаны методики проведения экспериментальных исследований и основные особенности пробоподготовки композиции «основной материал – наплавленный слой».

2.1 Материалы исследования

В качестве основного материала, из которого были изготовлены образцы для наплавки порошковых смесей, использовали хромоникелевую аустенитную сталь 12Х18Н9Т, элементный состав которой, определенный с использованием оптико-эмиссионного спектрометра *Thermo Electron SA ARL 3460*, представлен в таблице 2.1. Концентрация элементов соответствует ГОСТ 5632- 2014 [89].

Для наплавки использовали предварительно подготовленные заготовки размерами 50x100x12 мм. В исходном состоянии структура анализируемой стали представлена равноосными зернами аустенита. Кроме того, в отдельных зернах

наблюдаются двойники, что является характерным для аустенитных сталей. Структура исходной стали представлена на рисунке 2.1.

Таблица 2.1 – Элементный состав основного материала

Марка стали	Содержание элементов, мас. %								
	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Fe</i>
12X18H9T	0,05	17,29	8,98	1,82	0,33	0,24	0,005	0,035	Ост.

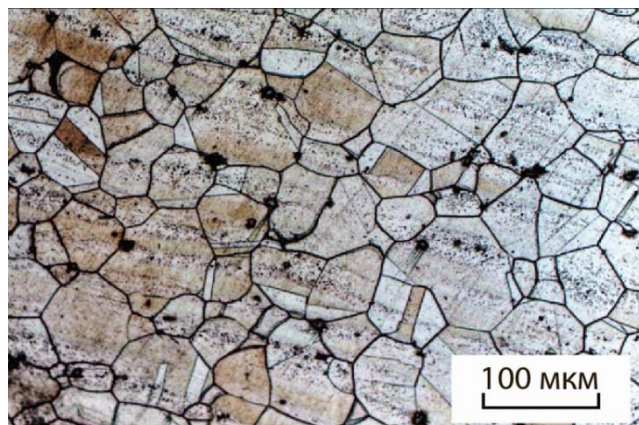


Рисунок 2.1 – Структура стали 12X18H9T в исходном состоянии

Для формирования износостойких слоев использовали порошковые смеси, содержащие частицы аморфного бора марки А (ТУ 212-001-4953404-2003), хрома марки ПХ1С (ТУ 14-1-1474-75, POLEMA), никеля марки ПНЭ-1 и восстановленного железа марки Ч (ТУ 6-09-2227-81, ВЕКТОН). Следует подчеркнуть, что порошки *Fe*, *Ni*, *Cr* выполняли роль смачивающих компонентов, обеспечивающих формирование ванны расплава с равномерно распределенными в ней легирующими элементами. Состав наплавляемых порошковых композиций представлен в таблице 2.2. Подготовку порошковых смесей *B-Cr* («аморфный бор-металл смачивающего компонента»), *B-Ni*, *B-Fe* осуществляли путем перемешивания ингредиентов в планетарной шаровой мельнице *Pulverisette 6* с частотой вращения 200 об/мин в течение 10 мин. С целью защиты порошковой смеси от воздействия кислорода воздуха в порошковую смесь добавляли фторид магния (MgF_2), выполняющий роль флюсующей добавки. Масса порошковой смеси, распределенная на 1 см² обрабатываемой поверхности, составляла 0,33 г.

Таблица 2.2 – Состав наплавляемых порошковых смесей

Обозначение образца	Порошки для наплавки, мас. %				
	<i>B</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>	<i>MgF₂</i>
<i>B</i>	40	-	-	-	60
<i>B-Fe</i>	30	10	-	-	60
<i>B-Ni</i>	30	-	10	-	60
<i>B-Cr</i>	35	-	-	5	60
<i>B-Cr</i>	30	-	-	10	60
<i>B-Cr</i>	20	-	-	20	60
<i>B-Cr</i>	10	-	-	30	60
	Размер частиц, мкм				
	5–20	5–20	10–30	40–80	200–300

2.2 Оборудование и режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих смесей

Наплавку борсодержащих порошковых композиций осуществляли на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики им. Г. И. Будкера СО РАН. Схема ускорителя представлена на рисунке 2.2 а.

Ускоритель электронов ЭЛВ-6 состоит из трёх камер с отдельной вакуумной откачкой, последовательно соединённых между собой диафрагмами [90].

В ускорительной трубке поддерживается вакуум на уровне 10^{-4} Па. Сфокусированный электромагнитными линзами пучок проходит через элементы многоступенчатой вакуумной системы и через выпускное отверстие выходит в атмосферу. Энергия пучка электронов достигает 1,4 МэВ. В атмосфере пучок управляется элементами электромагнитной развёртки. Угол отклонения пучка от вертикали достигает 45° . Характер изменения тока питания развёртки выбирается из соображений равномерного распределения средней плотности потока энергии по траектории сканирования. Частота сканирования пучка электронов варьируется в пределах 20–50 Гц. Расстояние от выпускного отверстия до обрабатываемого изделия обычно не превышает 150 мм. При закалке и наплавке величина этого параметра обычно составляет 90 мм [79, 80].

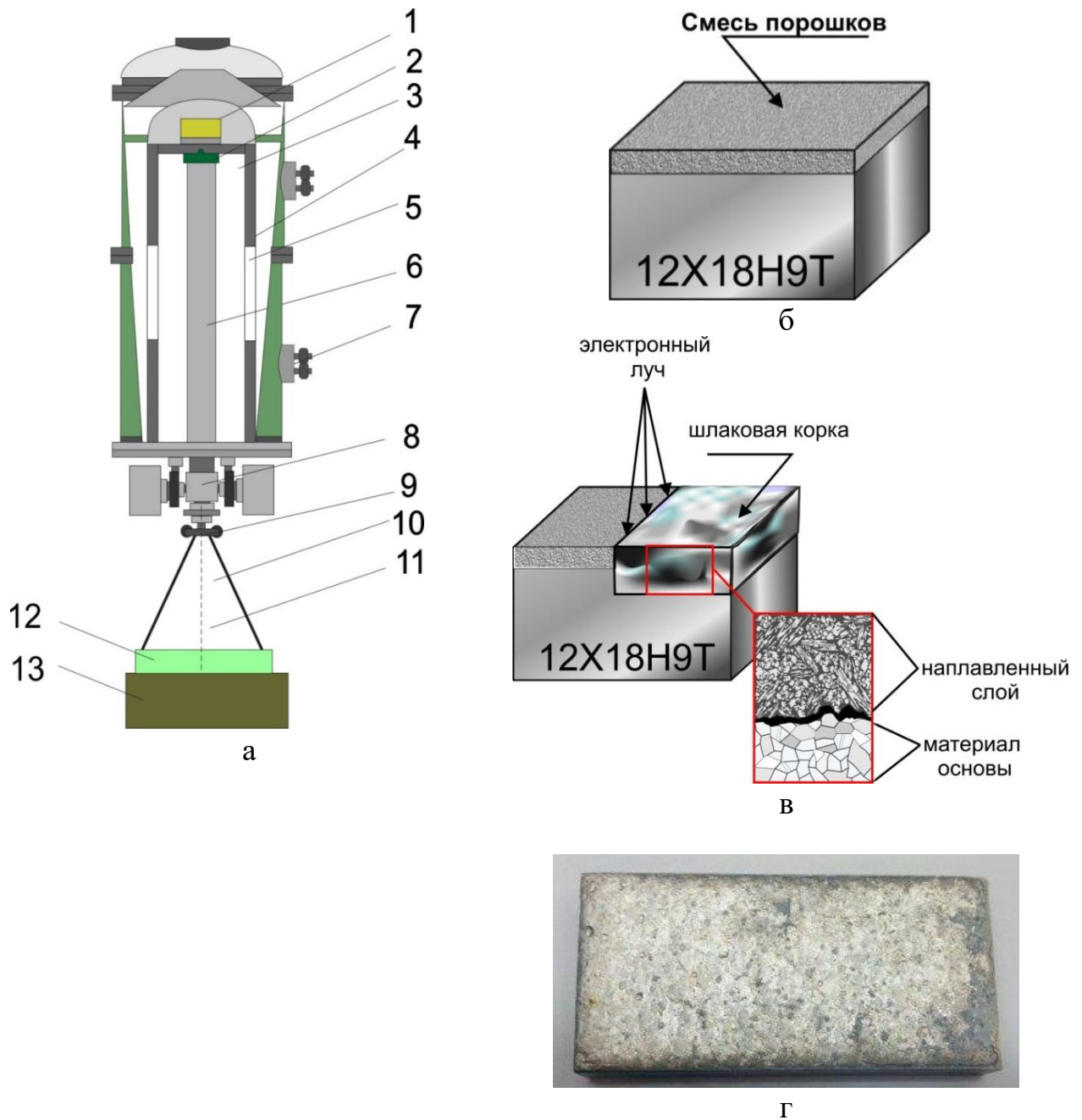


Рисунок 2.2 – Схемы ускорителя и процесса вневакуумной электронно-лучевой наплавки

а – схема ускорителя, б – стальной образец с наплавочной смесью, в – схема обработки электронным пучком, г – общий вид наплавленного слоя. 1 – высоковольтный электрод, 2 – блок управления инжектором, 3 – корпус, 4 – первичная обмотка, 5 – высоковольтный ускоритель, 6 – ускорительная трубка, 7 – электромагниты развертки, 8 – вакуумная система, 9 – выпускное устройство, 10 – магнитная катушка, 11 – электронный луч, 12 – обрабатываемая заготовка, 13 – стол-манипулятор

Выпускаемый ускорителем пучок быстрых электронов является источником «чистой» энергии, при использовании которого в материал не вносятся загрязняющие элементы. Энергия, необходимая для перевода поверхностного слоя в состояние расплава, формируется в результате торможения электронов, проникающих на глубину до ~ 1 мм. Параметры вневакуумной электронно-лучевой наплавки, выбранные для формирования покрытий, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей

Ток электронного пучка, I (мА)	22–24
Энергия пучка электронов, E (МэВ)	1,4
Частота сканирования, ν (Гц)	50
Размах развертки, (мм)	50
Скорость перемещения образца, V (мм/с)	10
Расстояние от выпускного окна до заготовки, h (мм)	90

Образцы с предварительно нанесенными слоями наплавляемой порошковой смеси устанавливались на стол ускорителя. Продольная скорость подачи образцов составляла 10 мм/с. С использованием электромагнитной развертки электронный луч перемещался в поперечном направлении. Ширина наплавленного слоя составляла 50 мм, глубина проплавления достигала 3 мм.

2.3 Структурные исследования поверхностно-упрочненных материалов

В диссертационной работе особое внимание уделялось взаимосвязи «структура – комплекс свойств» модифицированных слоев, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси «аморфный бор – Me (Cr, Fe, Ni)». Исследования структуры поверхностно-упрочненных слоев проводили на различных масштабных уровнях с применением световой металлографии, растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа.

2.3.1 Световая микроскопия

Металлографические исследования проводили на оптическом микроскопе *Carl Zeiss AxioObserver Z1 m* при увеличениях в диапазоне от $\times 50$ до $\times 1000$ крат. Образцы для исследований готовили по стандартной методике. На первом этапе из массивных заготовок вырезали образцы для изготовления микрошлифов и запрессовывали в полимерную смолу с использованием прессы *Buehler Simpli Met 1000*. Последующее шлифование осуществляли на абразивной бумаге различной зернистости (от *P180* до *P2500*), а также с использованием алмазных паст (зернистостью 60–40, 28–20, 7–5 мкм). Полирование проводили с использованием коллоидного раствора оксида кремния с размерами частиц менее 0,05 мкм.

Для выявления микроструктуры исследуемых материалов использовали метод химического травления свежеприготовленным раствором концентрированных кислот $HCl : HNO_3$ – «царской водкой» (в соотношении 3:1).

2.3.2 Растровая электронная микроскопия

Метод растровой электронной микроскопии использовали для анализа морфологических особенностей упрочняющих фаз, формирующихся в процессе наплавки порошковых композиций. Кроме того, изучали характер разрушения поверхностных слоев стали 12X18H9T после проведения динамических испытаний, абразивного изнашивания и воздействия агрессивной среды. Исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO50 XVP* при увеличении от 50 до 10000 крат. Съемку осуществляли в режиме вторичных и обратно рассеянных электронов. Для определения химического состава локальных участков исследуемых образцов применяли микрорентгеноспектральный анализатор *EDS X-Act (Oxford Instruments)*.

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Фазовый анализ наплавленных слоев выполняли на θ - θ -дифрактометре *ARL X'TRA*. Съемку дифракционных картин проводили с использованием *Cu K α* излучения в пошаговом режиме сканирования. Размер шага был равен $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$. Время накопления сигнала на одну точку составляло 3–10 с.

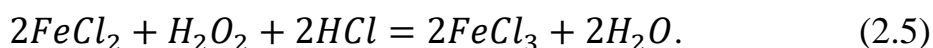
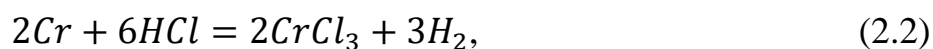
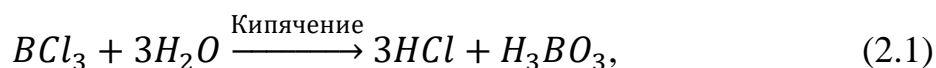
Кроме того, анализ фазового состава покрытий осуществляли на высокоэнергетической линии *P07* источника синхротронного излучения *Petra III (Deutsches Elektronen-Synchrotron - DESY)*. Энергия излучения составляла 87 кэВ, что соответствовало длине волны 0,14235 Å. Облучаемая область образца имела размеры 1×1 мм. Дифракционные кольца фиксировали посредством *2D*-детектора *Perkin Elmer XRD1621* с разрешением 2048×2048 пикселей и размером пикселя 200×200 мкм. Съемку дифрактограмм осуществляли в режиме «на просвет». Двумерные дифракционные кольца были азимутально интегрированы и перестроены в координатах « 2θ – интенсивность» с использованием кода, написанного на языке программирования *Python 3.X*. Проведение исследований с использованием синхротронного излучения позволило более детально проанализировать фазовый состав наплавленных слоев, снизив вклад текстуры и шероховатости поверхности. Идентификация фаз осуществлялась на основании базы данных *ICDD PDF-4 2020*.

2.3.4 Количественный анализ концентрации бора в наплавленных слоях

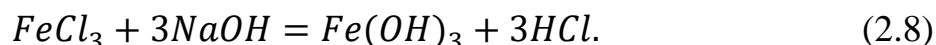
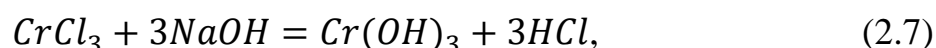
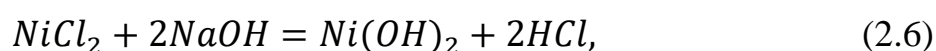
Для количественной оценки массовой доли бора в легированных слоях стали *12X18H9T* использовали метод потенциометрического титрования (ГОСТ 12360-82) [91]. Метод основан на отделении бора от основных компонентов сплава (железа, никеля, хрома, титана) щелочью и хлористым барием с последующей оценкой концентрации в фильтрате методом потенциометрического титрования. Для проведения испытаний использовали образцы размерами 10×10×3 мм, вырезанные из средних зон наплавленных слоев.

На первом этапе образцы растворяли в соляной кислоте, нагретой до 100 °С,

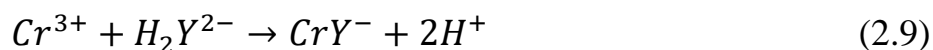
обеспечивая превращение боридов хрома в хлориды хрома и бора, и остальных компонентов сплава по следующим химическим реакциям (2.1–2.5):



Последующее добавление раствора гидроксида натрия с концентрацией 5 моль/л сопровождалось выделением гидроксидов (2.6–2.8):



Оставшийся осадок растворяли в соляной кислоте и отфильтровывали. Для удаления хрома фильтрат с добавлением раствора трилона Б (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) кипятили в течение 5 минут (2.9):



В полученный раствор добавляли манит и проводили титрование раствором гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/л.

Массовую концентрацию раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³ натрия (*C*), выраженную в граммах бора на кубический сантиметр, вычисляли по формуле (2.10):

$$C = \frac{0,0004 \cdot V}{V_1 - V_2}, \quad (2.10)$$

где 0,0004 – концентрация бора в стандартном растворе, г/см³;

V – объем стандартного раствора бора, взятый для титрования, см³;

*V*₁ – объем раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³ гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см³;

*V*₂ – объем раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³ гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном эксперименте, см³.

Массовую долю бора (X_2) в процентах вычисляли по формуле (2.11):

$$X_2 = \frac{(V - V_1) \cdot C}{m} \cdot 100, \quad (2.11)$$

где V – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см³;

V_1 – объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

C – массовая концентрация раствора гидроксида натрия, г/см³;

M – масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4 Определение механических и триботехнических свойств материалов

Наиболее важной эксплуатационной характеристикой хромоникелевых аустенитных сталей является износостойкость их поверхностных слоев. Для оценки триботехнических свойств полученных в работе материалов были использованы методы определения стойкости в условиях воздействия абразивных частиц (закрепленных, нежестко закрепленных частиц, газо-, гидроабразивное воздействие частиц), а также оценен комплекс механических свойств.

2.4.1 Определение микротвердости композиции «основной материал – наплавленный слой»

Микротвердость наплавленных слоев оценивали в соответствии с ГОСТ 9450-76 [92] на предварительно подготовленных нетравленных микрошлифах. Для проведения испытаний использовали полуавтоматический микротвердомер *Wolpert Group 402 MVD*. Функцию индентора выполняла четырехгранная алмазная пирамида. Нагрузка на индентор составляла 0,98 Н.

Дорожки уколов формировались в направлении от поверхности образца вглубь к основному материалу. Каждая дорожка содержала ~ 30 уколов. Расстояние между отпечатками составляло 100 мкм.

2.4.2 Оценка износостойкости наплавленных материалов

Ключевая задача диссертационной работы заключалась в разработке наплавочных материалов, обеспечивающих рост триботехнических характеристик поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали. В связи с этим был проведен комплекс исследований, включающий воздействие на поверхность закрепленных и нежестко закрепленных абразивных частиц, потока абразивных частиц в газовой и водной средах. Комплексный подход к отмеченной проблеме позволил спрогнозировать поведение разработанных материалов в различных условиях абразивного изнашивания.

Изнашивание материалов в условиях трения о закрепленные частицы абразива

Испытания поверхностно модифицированных материалов в условиях трения о закрепленные частицы абразива проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 17367-71 [93]. Схема испытаний представлена на рисунке 2.3.

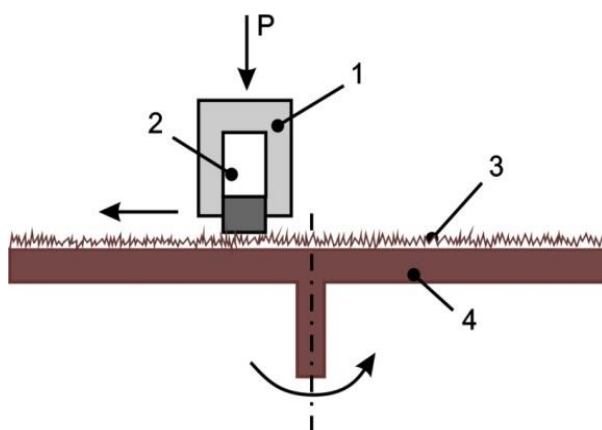


Рисунок 2.3 – Испытание материалов по схеме трения о закрепленные абразивные частицы. 1 – держатель, 2 – образец с направленным слоем, 3 – абразивная шкурка, 4 – стальной диск

В процессе испытаний исследуемый образец прижимается к вращающемуся диску, на котором закреплена абразивная шкурка. Для проведения испытаний использовали абразив на основе карбида кремния зернистостью 8 (по ГОСТ 6456-75).

Движение образца в процессе испытания осуществлялось по спирали Архимеда в направлении от центра диска к периферии.

В качестве объектов исследования использовали цилиндрические образцы диаметром 2 мм (не менее 5 штук на каждый режим обработки). Перед испытаниями для обеспечения полного контакта со шкуркой образцы прирабатывали, после чего подвергали взвешиванию на аналитических весах *Pioneer PA 214C*.

Испытания проводили в течение 60 с при вращении круга со скоростью 100 об/мин и нагрузке на образец 3 Н. В качестве эталонного материала использовали сталь 12Х18Н9Т. Ее износостойкость была принята за единицу. После проведения испытаний образцы повторно взвешивались.

Взвешивание образцов производилось после их приработки и после проведения испытаний. Относительную износостойкость исследуемых материалов вычисляли по формуле (2.12):

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_{\text{э}}}{\Delta m_{\text{и}}} \left(\frac{\rho_{\text{и}}}{\rho_{\text{э}}} \right), \quad (2.12)$$

где $\Delta m_{\text{э}}$, $\Delta m_{\text{и}}$ – потеря массы эталонного и испытуемого образцов, г;

$\rho_{\text{и}}$, $\rho_{\text{э}}$ – значения плотности исследуемого и эталонного материалов, г/см³.

Изнашивание материалов в условиях воздействия нежестко закрепленных частиц абразива

Испытания наплавленных слоев на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы проводили по схеме, приведенной на рисунке 2.4 (ГОСТ 23.208-79) [94]. К закрепленному образцу размерами 50×30×12 мм с усилием 40 Н прижимался резиновый ролик 1, вращающийся со скоростью 60 об/мин. В зону контакта «образец – ролик» по лотку, установленному под углом 45°, подавался поток абразивных частиц. Захватываемые роликом ($D = 50$ мм, ширина 15 мм) абразивные частицы перемещались по поверхности испытуемого образца и приводили к его изнашиванию. Абразивным материалом являлся речной песок с максимальным размером абразивных зерен 200 мкм.

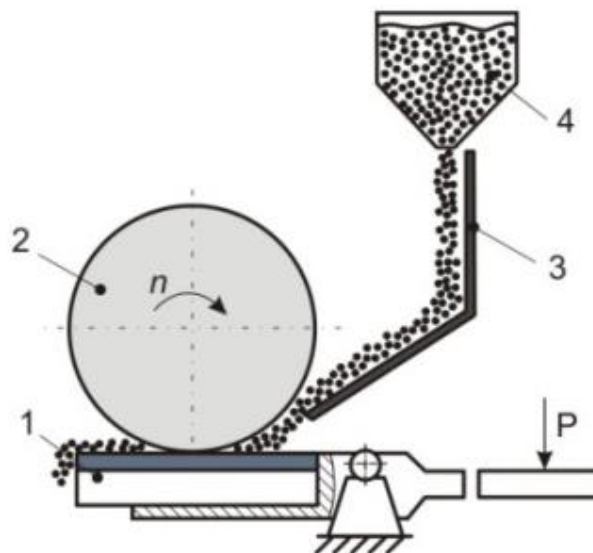


Рисунок 2.4 – Схема испытаний при трении материалов в условиях воздействия нежестко закрепленных абразивных частиц. 1 – образец, 2 – резиновый ролик, 3 – направляющий желоб, 4 – бункер с песком

После каждого цикла изнашивания экспериментальные образцы взвешивали на аналитических весах *Pioneer PA 214C*. Величину износа оценивали путем сравнения потери массы каждого испытуемого образца с потерей массы эталонного образца.

В качестве эталонного материала использовали сталь 12Х18Н9Т. Поверхности лунок, возникших в процессе изнашивания, исследовали на растровом электронном микроскопе.

Относительную износостойкость ($K_{И}$) исследуемого материала вычисляли по формуле (2.13):

$$K_{И} = \frac{q_{Э} \cdot \rho_{И} \cdot N_{И}}{q_{И} \cdot \rho_{Э} \cdot N_{Э}}, \quad (2.13)$$

где $\rho_{Э}$, $\rho_{И}$ – значения плотности эталонного и исследуемого материалов, г/см³;

$N_{Э}$, $N_{И}$ – количество оборотов ролика при испытаниях эталонного и исследуемого материалов;

$q_{Э}$, $q_{И}$ – значения потери массы при испытаниях эталонных образцов и образцов исследуемого материала, г.

Оценка стойкости материалов в условиях гидроабразивного изнашивания

Характер гидроабразивного изнашивания материалов оценивали на установке с управляемым гидропотокм незатопленной струи (рисунок 2.5).

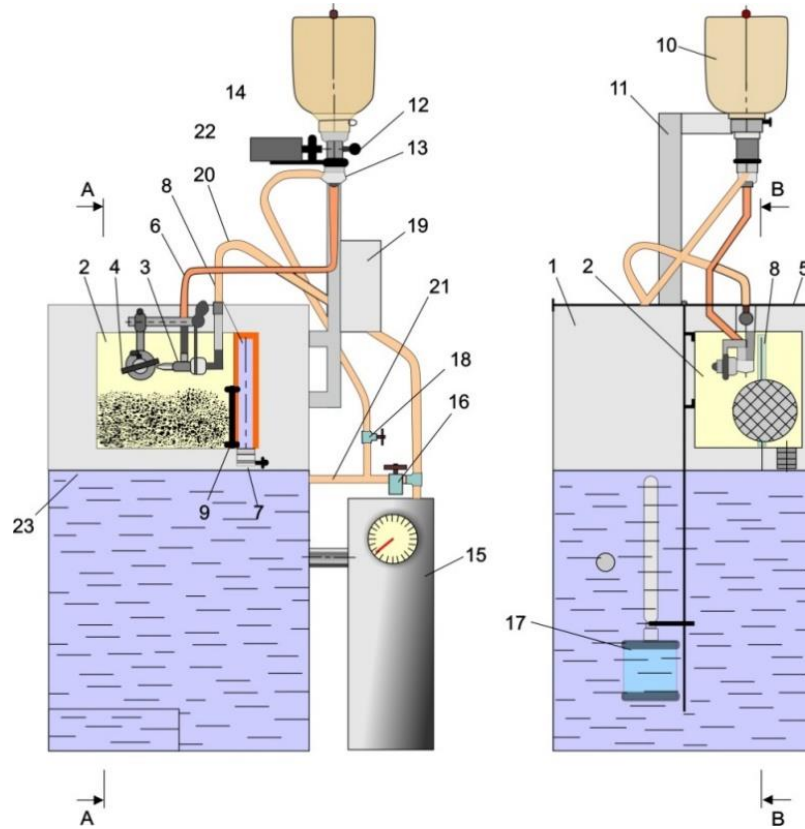


Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки для проведения испытаний материалов на гидроабразивное изнашивание

1 – корпус, 2 – контейнер, 3 – гидроабразивная головка, 4 – испытуемый образец, 5 – крышка, 6 – трубопровод для подачи гидроабразивной суспензии, 7 – вентиль для слива жидкости из контейнера, 8 – патрубок, 9 – сетчатый фильтр, 10 – бункер с абразивом, 11 – кронштейн, 12 – вентиль для подачи абразива, 13 – смеситель, 14 – привод заслонки для подачи абразива, 15 – гидравлический насос, 16 – вентиль для регулировки давления жидкости, 17 – успокоитель, 18 – вентиль для подачи жидкости в смеситель, 19 – устройство управления, 20 – трубопровод для подачи воды на гидроабразивную головку, 21 – труба для слива лишней жидкости, 22 – трубопровод для подачи жидкости в смеситель, 23 – уровень жидкости разработанной в Институте гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН [95].

Установка содержит бак, гидроабразивную головку, держатель исследуемого образца, регулирующий расстояние от плоскости образца до гидроабразивной головки и поворот его на определенный угол по отношению к оси, бункер для абразива, автономную систему подачи жидкости.

Метод испытаний основан на воздействии на образцы потока воды, содержащего твердые частицы абразива, под углом атаки 20, 45 и 90°. Расход рабочей жидкости Q в процессе изнашивания составлял 155 см³/с. В качестве абразива использовали порошок электрокорунда марки 13А с размерами частиц 315–400 мкм (ГОСТ 28818-90) [96]. Испытанию подвергали образцы с наплавленными слоями размерами 12×30×50 мм. Эталоном служили пластины из стали 12Х18Н9Т.

По результатам взвешивания образцов до и после испытаний оценивали относительную износостойкость материалов (K_n) (2.14):

$$K_n = g_э / g_n, \quad (2.14)$$

где $g_э$ и g_n – значения потери массы эталонного и испытуемого образцов, г.

Определение износостойкости материалов в условиях газоабразивного изнашивания

Испытания материалов в условиях газоабразивного изнашивания проводили в соответствии с ГОСТ 23.201-78 [97]. Метод основан на одновременном воздействии на испытуемые и эталонные образцы потока твердых частиц. Принципиальная схема установки, использованной для данного вида испытаний, представлена на рисунке 2.6.

Установка представляет собой центробежный ускоритель, который содержит вращающийся вокруг вертикальной оси ротор с четырьмя радиально расположенными внутренними каналами. Абразивный материал из бункера поступает в каналы ротора и под действием центробежных сил бомбардирует поверхность расположенных вокруг него образцов. В качестве абразивного материала применяли кварцевый песок с размерами частиц от 0,5 до 0,9 мм (ГОСТ 6139-70). Исследуемые и

эталонные образцы представляли собой пластины с размерами $20 \times 15 \times 4$ мм. Испытания проводили при углах атаки 15, 30 и 90° .

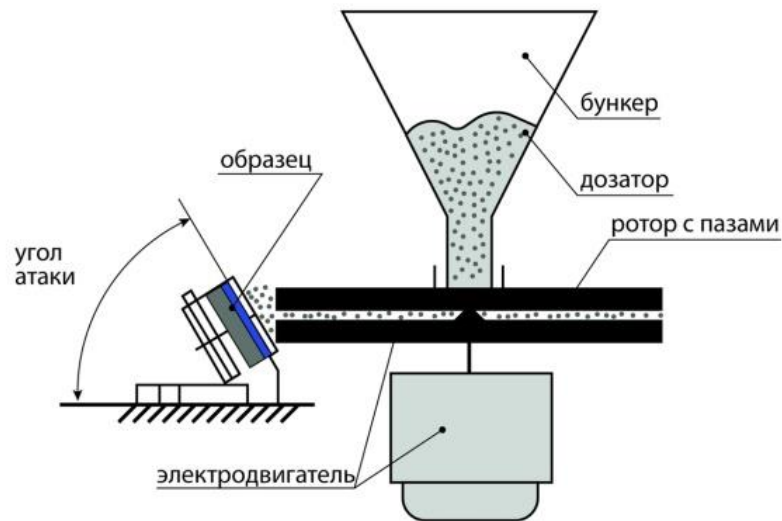


Рисунок 2.6 – Схема установки для испытания материалов на газоабразивное изнашивание

Износ испытуемых и эталонных образцов определяли путем взвешивания с погрешностью не более 0,1 мг до и после испытаний. Износостойкость материалов оценивали путем сравнения его износа и износа эталонного образца.

2.4.3 Испытания материалов на ударный изгиб

Испытания поверхностно легированных материалов на ударный изгиб проводили на маятниковом копре *Metrocom* в соответствии с ГОСТ 9454-78 [98]. Схема динамического нагружения образцов приведена на рисунке 2.7.

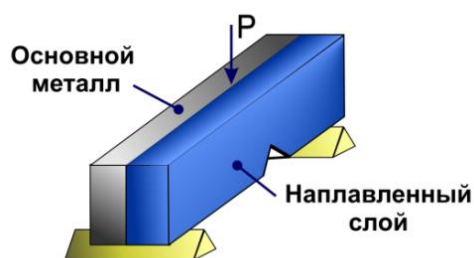


Рисунок 2.7 – Схема нагружения образцов при испытаниях на ударную вязкость

Образцы готовили таким образом, чтобы толщина основного материала соответствовала толщине модифицированного слоя. Исследованию подвергали образцы размерами $10 \times 6 \times 50$ мм с V – образными концентраторами напряжений. Концентраторы наносили в перпендикулярном наплавленному слою направлении на проволочно-вырезном электроискровом станке *Sodick AG400L*. При проведении испытаний фиксировали значения энергии разрушения материалов.

Ударную вязкость определяли по формуле (2.15):

$$KCV = K / S_0, \quad (2.15)$$

где K – работа удара, Дж; S_0 – начальная площадь поперечного сечения образца в месте надреза, см^2 .

2.5 Определение магнитных свойств (магнитной проницаемости) наплавленных материалов

Для определения магнитной проницаемости в соответствии с международным стандартом *IEC 60404-15* и ГОСТ 12119.5-98 [98, 99] проводили испытания образцов, основанные на измерении индукции магнитного поля датчиком *HAL 2831 Micronas*. Чувствительность датчика составила 1 мкТл, погрешность измерения - не более ± 2 мкТл, диапазон измерений ± 40 мТл. Схема установки представлена на рисунке 2.8.

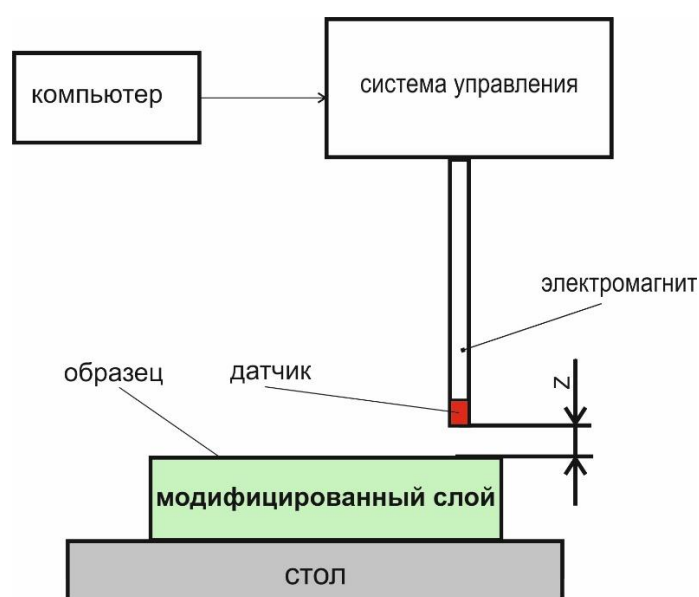


Рисунок 2.8 – Схема установки для измерения магнитной проницаемости, z – расстояние между образцом и датчиком, $z = 0,1$ мм

Измерения индукции магнитного поля образца осуществлялись при сканировании образца с шагом $0,1 \pm 0,02$ мм по схеме, представленной на рисунке 2.9. Полученный массив данных обрабатывали с использованием программного продукта *Origin Pro 9.1*. На основании полученных результатов строили карту распределения индукции магнитного поля в каждой точке образца в координатах x, y, z .

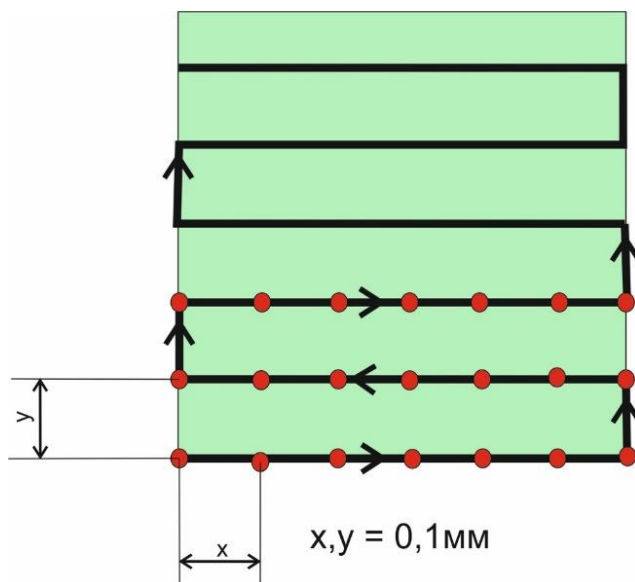


Рисунок 2.9 – Схема сканирования образца

Магнитная проницаемость μ_B рассчитывалась как отношение индукции магнитного поля без образца (магнитное поле Земли) B_0 и индукции магнитного поля с образцом B по формуле (2.16):

$$\mu_B = \frac{B}{B_0}, \quad (2.16),$$

где B – среднее значение магнитной индукции образца, Тл;

B_0 – магнитная индукция без образца (магнитное поле Земли), Тл.

2.6 Определение коррозионной стойкости наплавленных слоев

Испытания по определению коррозионной стойкости материалов проводили методами анодного травления в ингибированной серной кислоте и испытаний в окислительной среде с контролем потери массы.

2.6.1 Метод анодного травления в ингибированной серной кислоте (электрохимический подход)

Полученные в работе материалы подвергали анодному травлению в водном растворе ингибированной серной кислоты (ГОСТ 6032-2017) [101]. Этот метод применим для коррозионностойких сталей, например, 12Х18Н9, 12Х18Н9Т, 08Х18Н12Т и др., склонных к межкристаллитной коррозии (МКК). В качестве агрессивной среды использовали раствор, содержащий 20 см³ раствора уротропина с массовой долей $0,5 \pm 0,05$ % (ГОСТ 1381) [102] и 1000 см³ раствора серной кислоты с массовой долей $60 \pm 0,2$ % (ГОСТ 4204) [103]. Испытания проводили при температуре 20 ± 10 °С, продолжительность испытаний после включения тока составляла $5 \pm 0,2$ мин.

Испытания проводили анодным травлением контролируемых участков образцов, которые включали в цепь постоянного тока при плотности тока $(0,65 \pm 0,01) \times 10^4$ А/м² (рисунок 2.10).

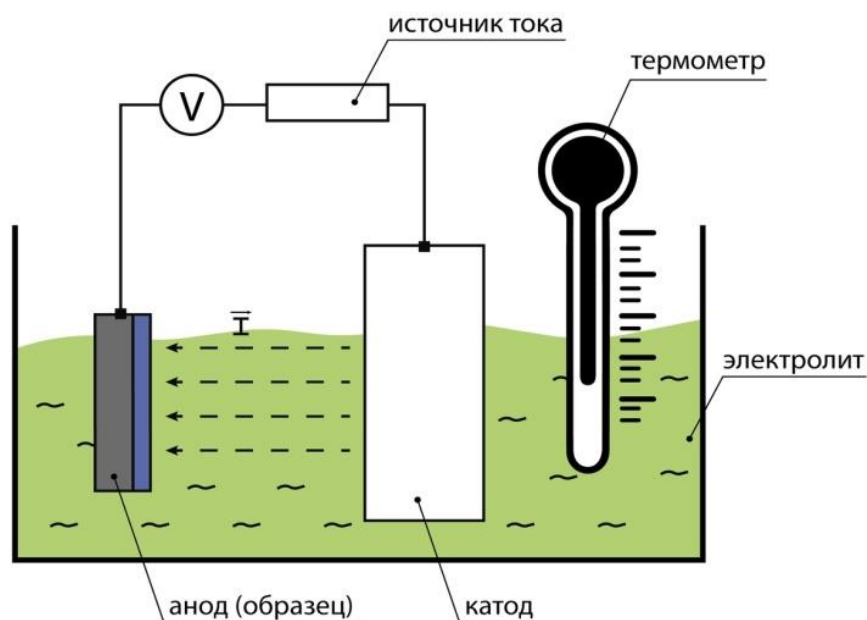


Рисунок 2.10 – Схема установки для коррозионных испытаний методом анодного травления

Анодом служил анализируемый образец, катодом – массивный лист из нержавеющей стали. Линейный размеры катода превышали анод в 3 раза. В качестве источника постоянного тока использовали *Mastech DC POWER SUPPLY HY 1001E*.

Особенности развития межкристаллитной коррозии исследовали на растровом электронном микроскопе в режиме вторичных электронов.

Коррозионную стойкость оценивали весовым методом, замеряя массовую потерю образцов при протекании химических реакций.

Расчёт относительной коррозионной стойкости $K_{ст}$ проводили по формуле (2.17):

$$K_{ст} = \frac{\Delta m(\text{этало́на})}{\Delta m(\text{образца})}, \quad (2.17)$$

где $\Delta m(\text{этало́на}) = m_0 - m_1$ – потеря массы эталона в процессе испытаний, г;

$\Delta m(\text{образца}) = m'_0 - m'_1$ – потеря массы исследуемых образцов в процессе испытаний, г.

2.6.2 Травление материалов в азотной кислоте с определением потери массы (испытания по Хью)

Испытания в соответствии с требованиями ГОСТ 6032-2017 проводили путем погружения исследуемого материала в кипящий водный раствор (65 %) азотной кислоты. При проведении исследований использовали колбу Эрленмеера, закрываемую стеклянной пробкой-холодильником для предотвращения выхода наружу паров кислоты. Продолжительность испытаний составляла 10 циклов по 200 минут каждый. После каждого цикла испытаний образец взвешивался и происходила замена кислоты.

Скорость коррозии (мм/год) оценивали по формуле (2.18):

$$K = \frac{8,76(m_0 - m_1)}{S \cdot \rho \cdot t}, \quad (2.18)$$

где m_0 и m_1 – масса образца до и после испытания, г;

S – поверхность образца для испытаний, м²;

ρ – плотность материала, г/см³;

T – время испытания, мин; 8,76 – коэффициент, учитывающий размерность каждого параметра формулы и количество часов в году.

Схема установки для испытаний в кипящей азотной кислоте представлена на рисунке 2.11.

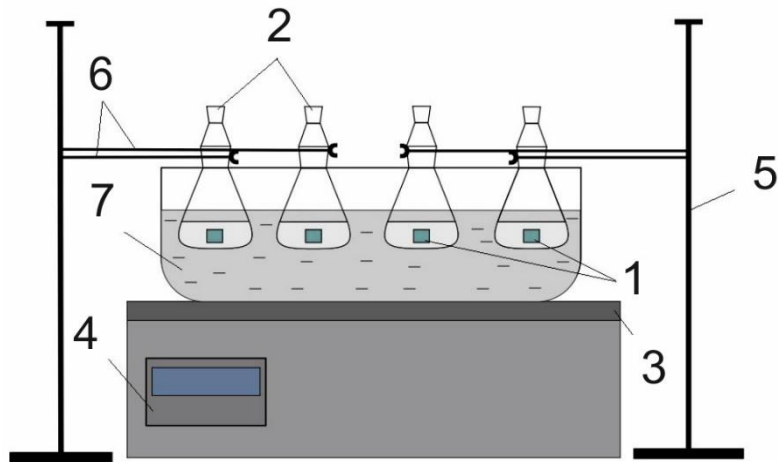


Рисунок 2.11 – Схема установки для коррозионных испытаний весовым методом (по Хью). 1 – испытываемые образцы, 2 – колбы с азотной кислотой, 3 – нагревательная поверхность, 4 – регулятор температуры, 5 – штатив, 6 – держатели (лапки), 7 – емкость с маслом

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАПЛАВЛЯЕМЫХ ПОРОШКОВЫХ СМЕСЕЙ $B - Me$ (Cr, Fe, Ni) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ

Работоспособность многих деталей машин и элементов конструкций в значительной степени определяется структурно-фазовым состоянием их поверхностных слоев. В процессе эксплуатации изделий эти слои взаимодействуют с контртелами, абразивом и различными видами агрессивных сред. Управлять структурой и свойствами поверхностных слоев возможно путем проведения термической и/или химико-термической обработки, а также путем нанесения различного рода защитных покрытий.

В последнее время с целью модифицирования поверхностных слоев изделий активно используют технологии, основанные на наплавке концентрированными источниками энергии композиционных порошковых смесей. Во многих случаях для наплавки материалов наиболее предпочтительным является электронный пучок, выведенный в воздушную атмосферу. Его способность проникать в порошковую смесь на глубину 1–3 мм позволяет равномерно нагревать до высоких температур как порошковую смесь, так и основной металл [51].

Высокая концентрация энергии на границе раздела «основной металл – порошковая смесь» приводит к расплавлению основного материала и распределению в ванне жидкого расплава частиц наплавочной смеси. Последующее растворение легирующих элементов в расплаве приводит к значительному изменению состава поверхностного слоя. Положительное влияние на триботехнические характеристики поверхностных слоев оказывают и высокие скорости охлаждения расплавленного слоя. Интенсивный теплоотвод в ненагретые слои материала сокращает длительность процесса кристаллизации расплава, что приводит к значительному измельчению структурных составляющих сплава [104].

Состав наплавляемых порошковых композиций и их строение после кристаллизации являются факторами, в наибольшей степени определяющими свойства

поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали. Учитывая это обстоятельство, в работе повышенное внимание уделяли изучению особенностей структурно-фазовых преобразований, происходящих в поверхностных слоях стали 12X18H9T после электронно-лучевой наплавки порошковых смесей $B-Me$ (Fe , Cr , Ni). Используемые в работе методы металлографии и электронной микроскопии позволили сформировать обоснованные представления о морфологических особенностях структурных составляющих наплавляемых слоев. Фазовый состав полученных материалов оценивали методом рентгенофазового анализа. Для выявления массовой доли бора использовали метод потенциометрического титрования.

3.1 Особенности строения поверхностно-упрочненных материалов, полученных при наплавке порошка аморфного бора

Наплавку аморфного бора на поверхностные слои заготовок из стали 12X18H9T осуществляли электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу. В состав наплавляемой порошковой смеси входили аморфный бор (B) и фторид магния (MgF_2), выполняющий роль флюса. Схема процесса наплавки представлена на рисунке 3.1.

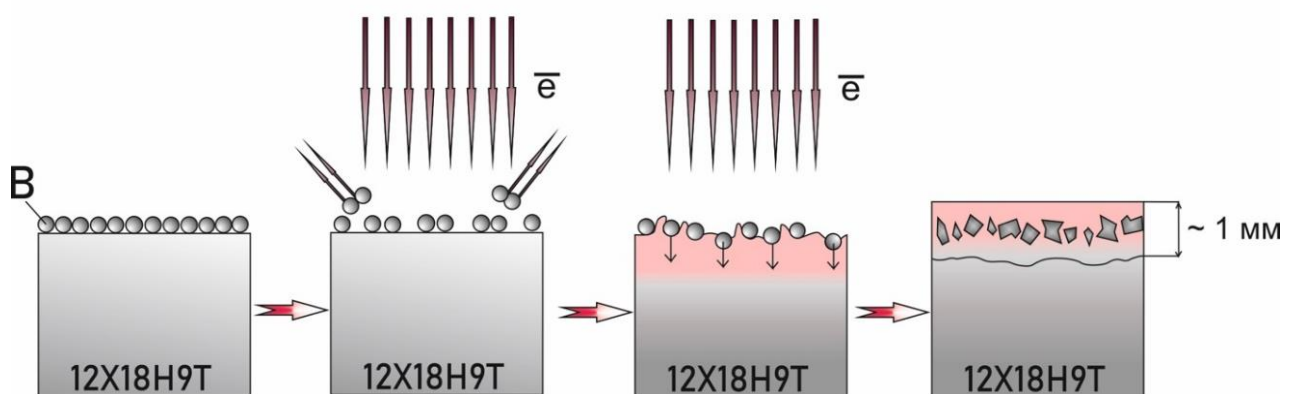


Рисунок 3.1 – Схема процесса электронно-лучевой наплавки аморфного бора в отсутствие смачивающего компонента

Результаты металлографических исследований показали, что при реализации данного технологического процесса формируются упрочненные слои, максимальная толщина которых достигает $\sim 1,5$ мм.

Во время наплавки развиваются два конкурирующих процесса:



Первый процесс (3.1) связан с образованием боридов металлов. Согласно термодинамическим данным энергия Гиббса данного процесса составляет $\Delta G \leq -100$ кДж/моль [105]. Значение энергии усреднено для боридов металлов (*Fe*, *Ni*, *Cr*). Вторая реакция (3.2) соответствует образованию борного ангидрида. Уровень $\Delta G \leq -800$ кДж/моль свидетельствует о том, что данный процесс является термодинамически более предпочтительным [41]. Таким образом, нагрев порошковой смеси в процессе наплавки, а также присутствие кислорода создают условия, необходимые для образования борного ангидрида. Анализируемая химическая реакция является экзотермической и проходит с выделением тепла [105]. Отмеченная особенность является дополнительным фактором, способствующим увеличению скорости образования борного ангидрида. Процесс развивается очень активно, что приводит к выгоранию значительной части порошка бора. При охлаждении поверхностного слоя борный ангидрид подвергается стеклованию. Из-за относительно небольшой плотности он всплывает на поверхность ванны расплава и образует корку, выступая, таким образом, в роли флюса. Проведенный количественный анализ показал, что в модифицировании поверхностных слоев участвует менее 2 мас. % бора от его исходного содержания в порошковой насыпке.

На рисунке 3.2 представлены характерные особенности строения поверхностных слоев стали 12X18H9T, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора. Методами структурного анализа зафиксированы признаки значительной неоднородности структуры наплавленных слоев, обусловленной особенностями перемешивания жидкости конвективными потоками, возникающими в процессе ускоренного нагрева материала. Высокая скорость

процесса наплавки не позволяет достичь равномерного распределения легирующих элементов в объеме расплавленного металла.

Толщина слоев, измеренная в процессе металлографических исследований, составляет 1000–1500 мкм.

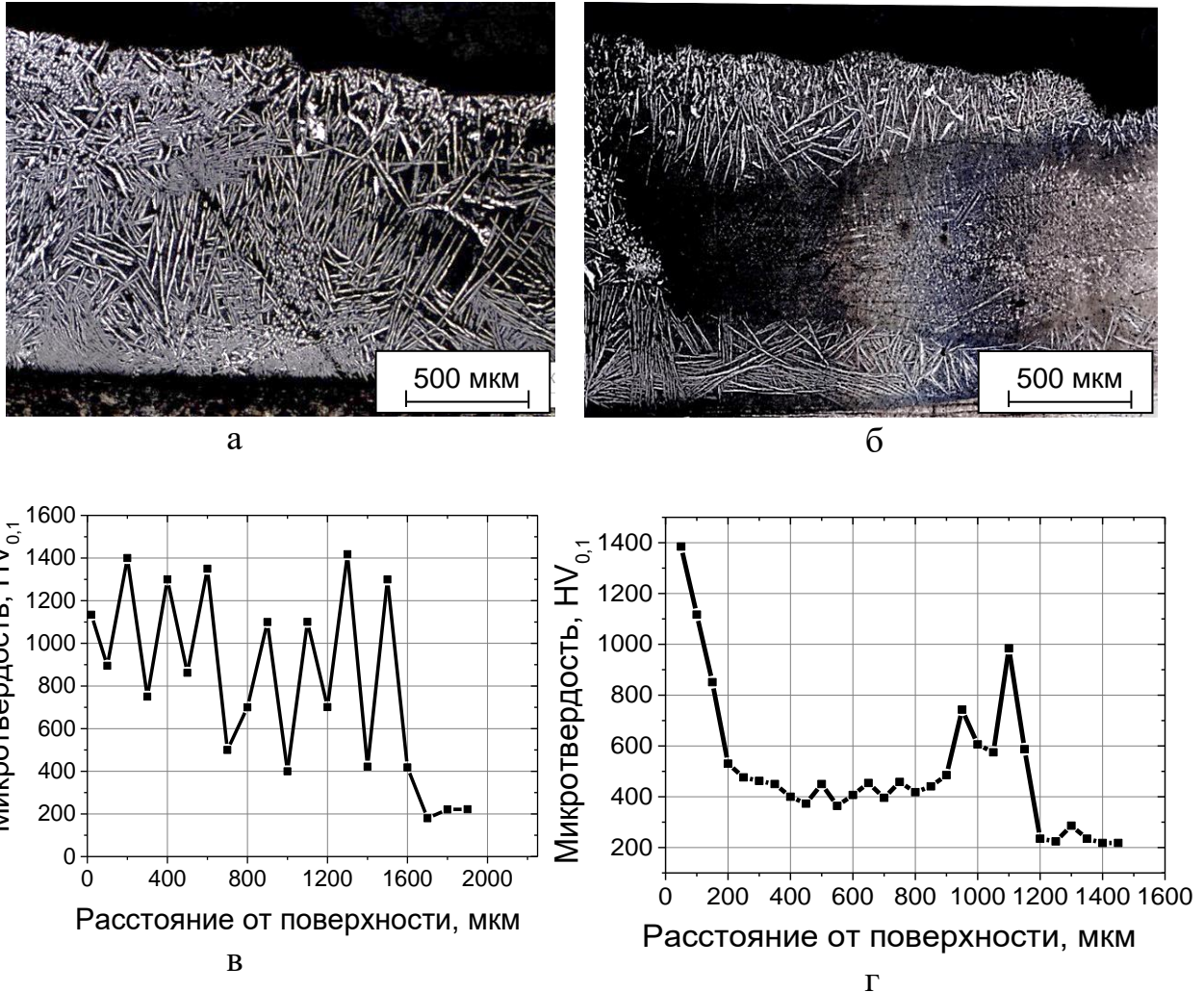
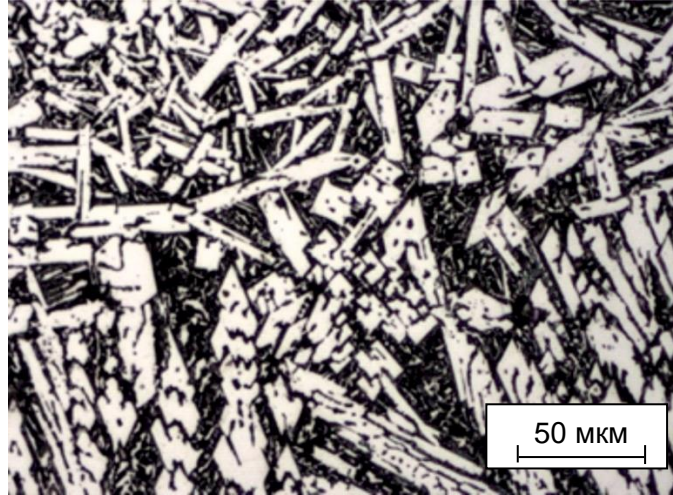


Рисунок 3.2 – Неоднородность структуры модифицированного слоя, полученного электронно-лучевой наплавкой порошка аморфного бора ($I = 23$ мА).

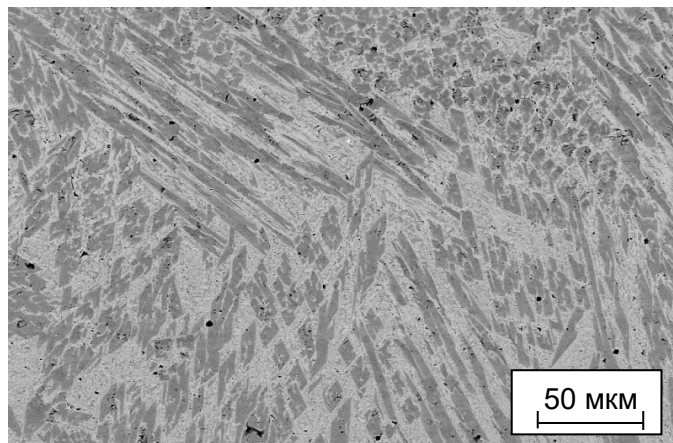
а, б – структура характерных участков слоя; в, г – микротвердость участков, представленных соответственно на рисунках а и б

Для анализируемых материалов характерно присутствие структуры двух типов. В первом случае речь идет о структуре заэвтектического типа (рисунок 3.2 а). Для нее характерно присутствие первичных боридных кристаллов и эвтектики пластинчатого типа. Морфология боридных кристаллов, наблюдаемых в поперечном сечении наплавленного слоя, характеризуется разнообразием и зависит от

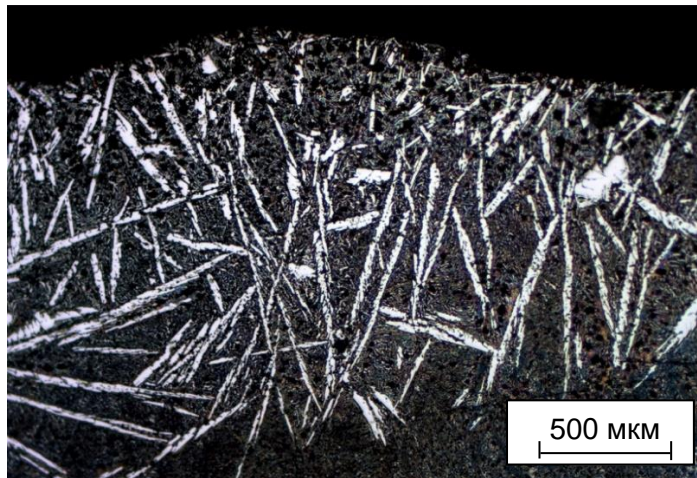
концентрации бора, растворяемого в поверхностном слое хромоникелевой стали в процессе наплавки. Наблюдаются как разобщенные бориды, полностью окруженные эвтектической матрицей, так и их скопления, возникающие при столкновении кристаллов в процессе их роста (рисунок 3.3 а, б).



а



б



в

Рисунок 3.3 – Морфологические особенности боридов, возникших при электронно-лучевой наплавке аморфного бора на заготовки из стали 12Х18Н9Т

Малая концентрация бора является фактором, способствующим высокой степени дефектности образующихся боридов. Дефектные кристаллы представляют собой пустотелые каркасы различной формы, заполненные эвтектикой [106]. Неоднородность химического состава и высокие скорости охлаждения расплавленного металла являются факторами, объясняющими отклонение боридов от правильной геометрической формы и изменение их ориентации относительно направления теплоотвода.

Вторая зона формируется в условиях значительного дефицита атомов бора, что приводит к образованию структуры эвтектического типа (рисунок 3.2 б). Формирование такого рода микрообъемов обусловлено неравномерно развивающимся процессом выгорания бора при воздействии электронного пучка. Для данной зоны характерна высокая степень неоднородности распределения структурных составляющих. Пример анализируемой структуры представлен на рисунке 3.3 в. Присутствующая на снимке эвтектика пластинчатого типа состоит из сложных боридов на основе хрома и γ -твердого раствора на основе Fe и Ni . Согласно результатам рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа, основными фазами, возникающими в наплавленных слоях такого типа, являются γ -твердый раствор на основе Fe и Ni , борид хрома Cr_2B и сложный борид состава $(Fe, Cr)_2B$ (рисунок 3.4).

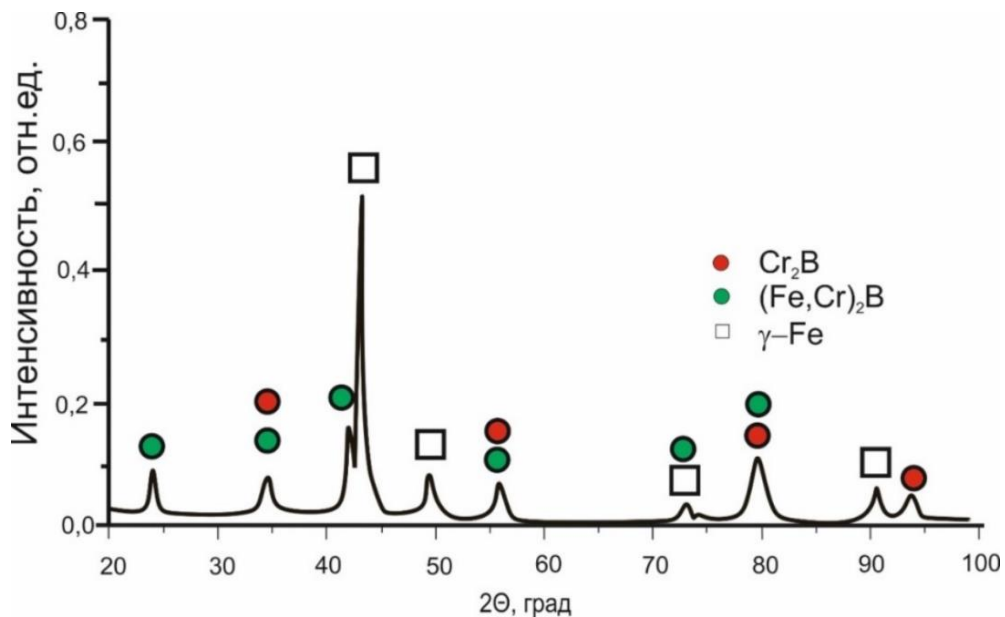


Рисунок 3.4 – Рентгенограммы поверхностных слоев, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора ($I = 23$ мА)

Картирование, выполненное методом рентгеноспектрального анализа, свидетельствует о преобладании хрома в составе боридов (рисунок 3.5).

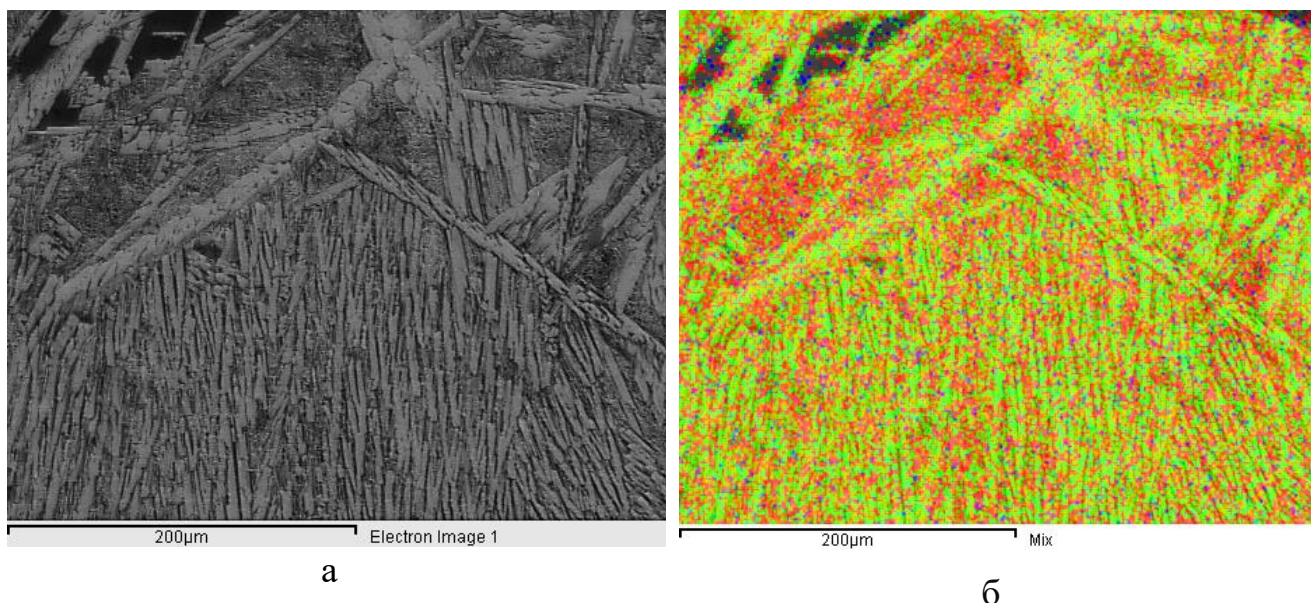


Рисунок 3.5 – Картирование упрочненного слоя, выполненное с использованием метода рентгеноспектрального анализа. Красный цвет соответствует железу, зеленый – хрому

Бор активно взаимодействует с атомами хрома из материала основы, образуя соединения типа Cr_2B и $(Fe, Cr)_2B$. Данные энергодисперсионного анализа согласуются с результатами, полученными рентгенофазовым методом.

Следует также отметить, что при вневакуумной электронно-лучевой наплавке аморфного бора в поверхностно упрочненном слое возникает большое количество структурных дефектов (рисунок 3.6).

В процессе структурных исследований зафиксировано множество пор, возникших в центральной части наплавленного слоя (рисунок 3.6 а, б). Фрактографические исследования, проведенные после испытаний на ударный изгиб, подтверждают их присутствие. В верхней части слоя наблюдаются протяженные пустоты (рисунок 3.6 в), а также скопления пор в соседних зонах (рисунок 3.6 г). Образование такого рода дефектов обусловлено главным образом отсутствием в наплавляемой смеси смачивающего компонента и активным выгоранием бора. Низкая плотность порошка аморфного бора является причиной

всплытия значительной его доли на поверхность жидкой ванны. Взаимодействуя с кислородом воздуха, бор участвует в формировании борного ангидрида, который впоследствии удаляется вместе со шлаком.

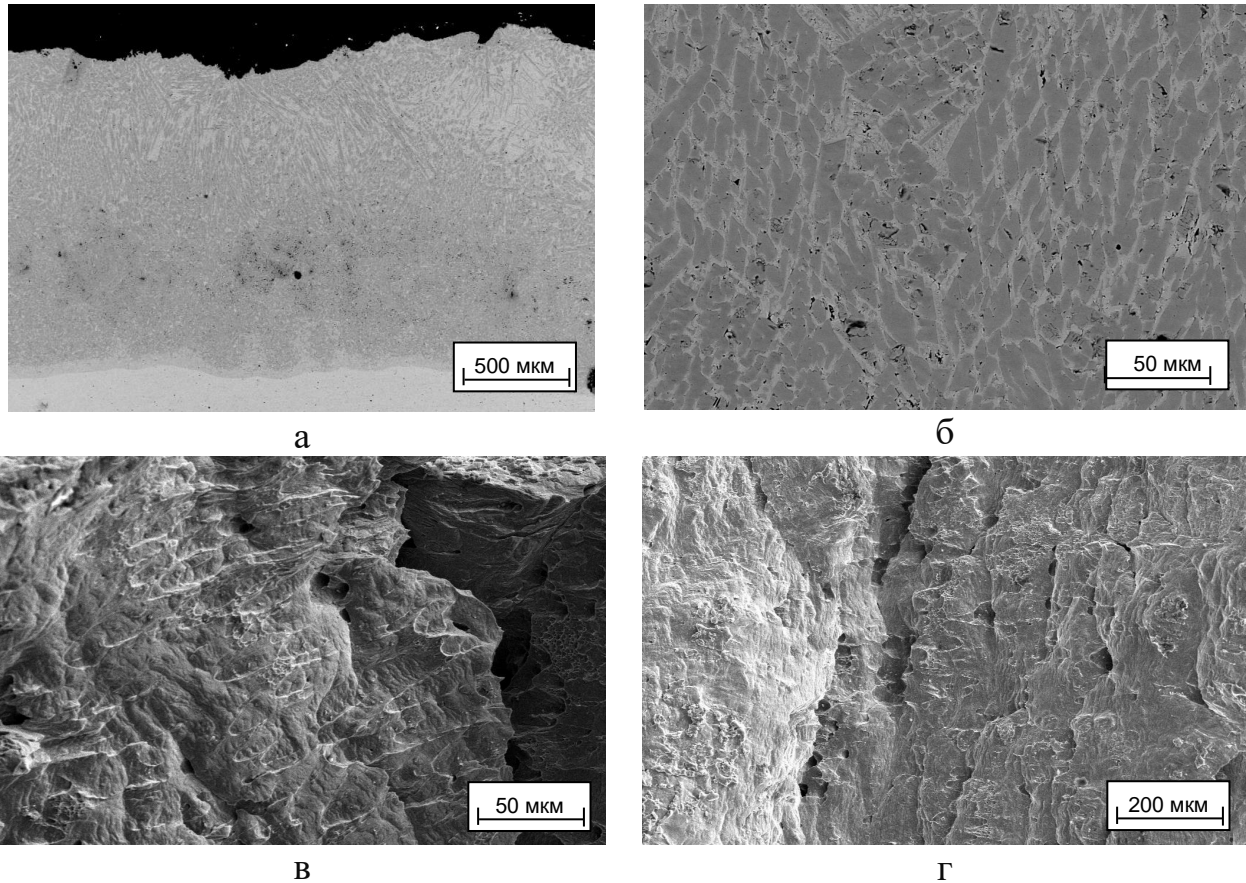


Рисунок 3.6 – Дефекты структуры, возникшие при наплавке аморфного бора

Неоднородность строения отражается соответствующим образом и на уровне микротвердости наплавленных слоев. Кривые зависимости микротвердости от глубины наплавленного слоя (см. рисунок 3.2 в, г.). Наплавленные слои характеризуются резкими изменениями уровня микротвердости в диапазоне от 300 до 1400 *HV*. Максимальные значения микротвердости характерны для участков заэвтектического состава. Эту особенность можно объяснить высокой долей выделившихся при кристаллизации сплава первичных кристаллов боридов. Индентирование зон, содержащих высокопрочные боридные включения пластинчатого типа, отражает резкий рост микротвердости по сравнению матрицей эвтектического состава.

Области, обедненные бором, характеризуются низкими значениями микротвердости (см. рисунок 3.2 г). В приповерхностном слое покрытия, содержащем бориды, уровень микротвердости достигает $\sim 1400 HV$. Ширина этой зоны составляет ~ 150 мкм. В направлении от поверхности к основному металлу микротвердость поверхностно легированного сплава резко снижается и достигает $\sim 400 HV$. Присутствие в эвтектической смеси γ -твердого раствора на основе Fe и Ni , обладающего высокой пластичностью, является основным фактором, объясняющим снижение твердости наплавленного слоя.

3.2 Влияние смачивающего компонента на структуру поверхностных слоев стали 12X18Н9Т, упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой обработки

Состав наплавляемых порошковых смесей является одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на качество формируемых материалов, на их структуру и уровень физико-механических свойств. В общем случае в наплавочные смеси входят три составляющих [107]. Основным из них является компонент, выполняющий модифицирующую функцию. В нашем случае модификатором является порошок аморфного бора. Флюс, входящий в наплавочную смесь, необходим для защиты ванны жидкого расплава от кислорода воздуха. Третий компонент обеспечивает смачивание модификатора и более однородное его распределение по толщине наплавляемого слоя.

Введение модифицирующих добавок благоприятным образом отражается на комплексе свойств упрочняемых материалов [108]. В данной работе основной компонент - аморфный бор, необходим для повышения износостойкости поверхностно легированного слоя.

Смачивающий компонент наплавочной смеси (порошки металлов Cr , Fe , Ni) обладает более низкой температурой плавления по сравнению с модифицирующей составляющей. Он предназначен для смачивания порошка аморфного бора и отвода тепла в основу с целью предотвращения перегрева ванны расплава (рисунок

3.7). В некоторых случаях разделение составляющих наплавочной смеси на модифицирующую и смачивающую является условным, поскольку оба компонента могут выступать в роли модификатора.

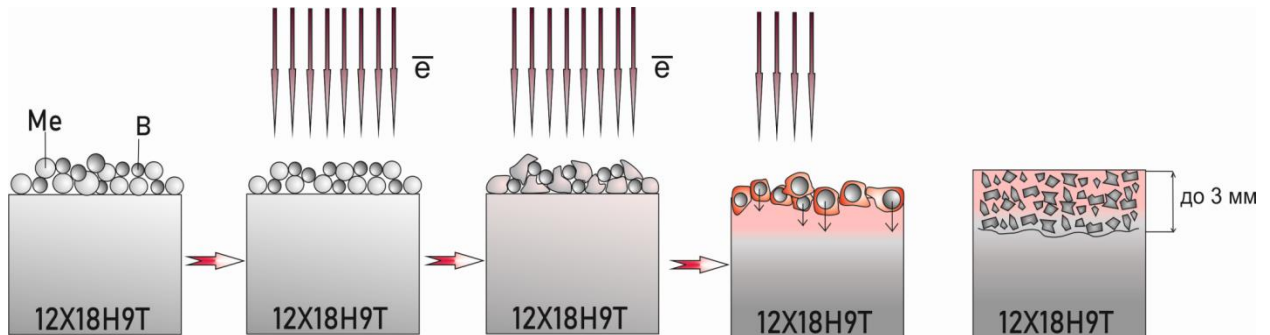


Рисунок 3.7 – Схема процесса наплавки порошковой смеси в присутствии смачивающего компонента

В представленной диссертационной работе в состав наплавляемой порошковой смеси помимо модифицирующего компонента (аморфного бора), добавляли и смачивающий компонент. В качестве смачивающих компонентов были выбраны порошки железа, никеля и хрома. Выбор данных компонентов обусловлен химическим составом основного материала.

На первом этапе исследований для формирования износостойких слоев использовали наплавочную смесь, состоящую из порошка аморфного бора равномерно перемешанного с порошками железа и флюса MgF_2 . Масса насыпки составляла 0,33 г на 1 см². Соотношение компонентов в шихте достигало 40 % (мас.) порошка аморфного бора, 10 % (мас.) порошка железа и 50 % (мас.) флюса. Наплавку материалов выполняли при обеспечении следующих технологических параметров: ток пучка 22–24 мА; расстояние от выпускного окна до заготовки 90 мм; энергия пучка электронов 1,4 МэВ.

Результаты металлографических исследований позволяют сделать вывод о высоком качестве поверхностно легированных материалов. В структуре модифицированных слоев отсутствуют дефекты в виде пор, газовых раковин, трещин, характерные для некоторых видов наплавки. Упрочненные слои имеют градиентное строение, типичное для материалов, полученных методом вневакуумной

электронно-лучевой наплавки [109]. В структуре наплавленных слоев можно выделить три основные зоны (рисунок 3.8).

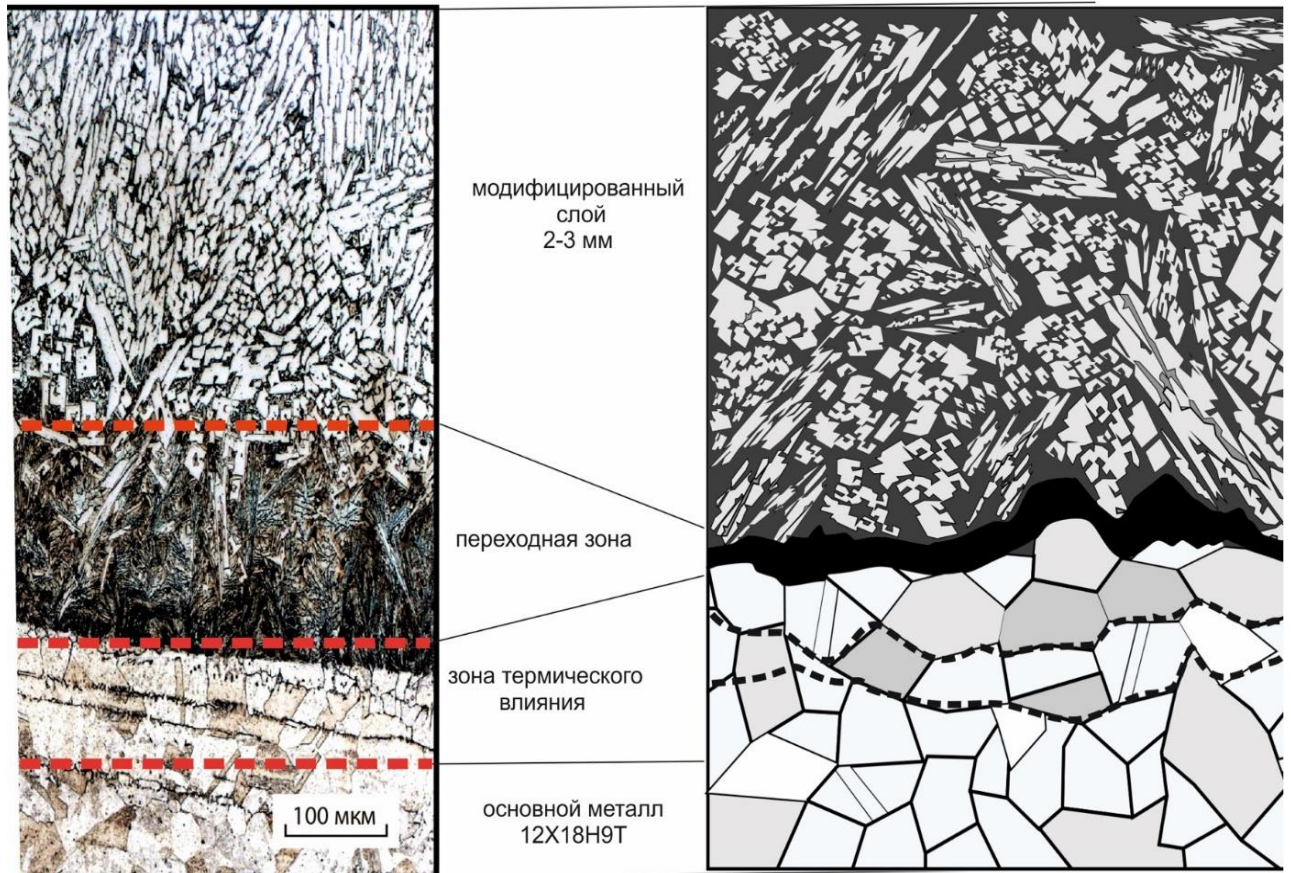


Рисунок 3.8 – Структура и схема строения поперечного сечения наплавленного слоя, сформированного с использованием смачивающего компонента

Основной (верхний) слой характеризуется наличием упрочняющей фазы. Переходная зона, расположенная глубже, имеет эвтектическое строение. Третья зона – зона основного материала. Ее структура определяется характером теплового воздействия на стальную заготовку в процессе наплавки порошковой смеси.

Структурно-фазовое состояние упрочненного материала определяется компонентами наплавляемой порошковой смеси ($B-Fe$), а также элементами (Fe , Ni , Cr), входящими в состав подложки и поступающими в поверхностный слой на этапе формирования расплава и его ускоренного охлаждения. Реакции химического взаимодействия компонентов системы приводят к образованию высокопрочных боридов различного стехиометрического состава. Термодинамические условия образования частиц упрочняющей фазы представлены в таблице 3.1 [110].

Таблица 3.1 – Условия формирования высокопрочных частиц

Химическое соединение	Уравнение реакции	G , кДж/моль	$T_{\text{обр}}$, °C
Fe_2B	$B+2Fe = Fe_2B$	- 25,3	1391
FeB	$B+Fe = FeB$	- 61,77	1652
CrB	$2B+Cr = CrB$	- 83,04	2100
Cr_2B	$B+2Cr = Cr_2B$	- 28,9	2200
NiB	$B+Ni = NiB$	- 88,24	1033
Ni_2B	$B+2Ni = Ni_2B$	- 17,4	1029

В соответствии с данными термодинамического анализа, при взаимодействии компонентов наплавочной смеси и основного материала энергетически наиболее выгодно образование боридов железа Fe_2B . Однако, согласно диаграмме состояния $Fe-Cr$, эти компоненты образуют твердые растворы, что приводит к легированию боридов железа и формированию сложных химических соединений [111]. Об этом же свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа материалов, представленные на рисунке 3.9.

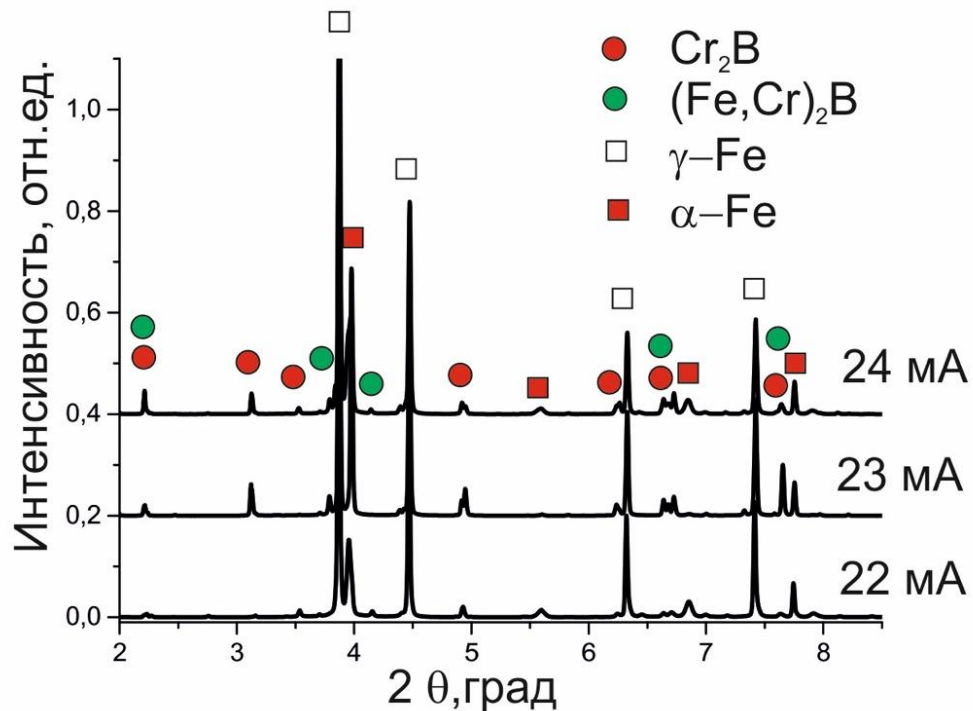


Рисунок 3.9 – Рентгенограммы материалов, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора и 10 мас. % Fe (при значениях тока пучка электронов 22, 23 и 24 мА)

Независимо от режимов наплавки основной упрочняющей фазой являются бориды состава $(Fe, Cr)_2B$. Детальное исследование дифракционных картин свидетельствует о наличии в структуре поверхностных слоев боридов хрома (Cr_2B) и γ -твердого раствора на основе Fe и Ni .

Анализ результатов дюрометрических исследований свидетельствует о том, что наплавка порошковой смеси системы $B-Fe$ при токе пучка 22, 23 и 24 мА приводит к образованию упрочненных слоев, толщина которых достигает 2,3; 2,4 и 2,7 мм соответственно (рисунок 3.10).

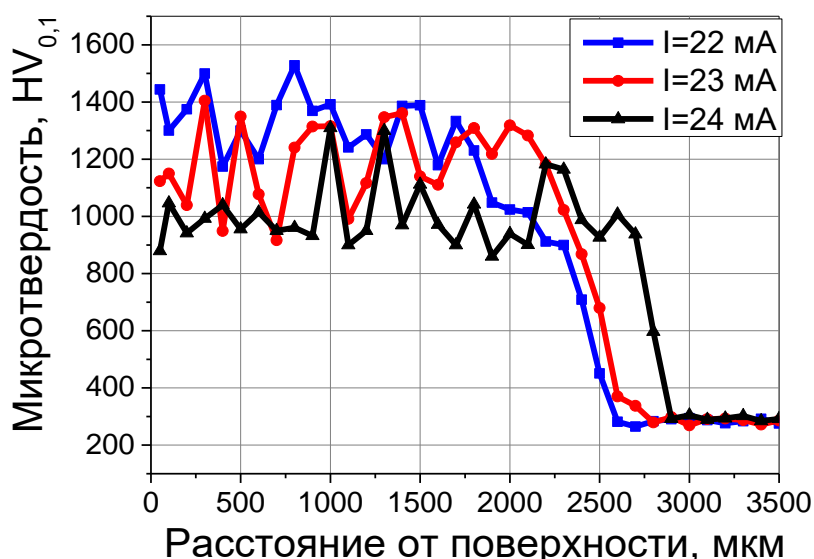


Рисунок 3.10 – Микротвердость поверхностных слоев, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора и 10 мас. % Fe . Наплавка с током пучка 22, 23 и 24 мА

Экспериментально установлено, что наибольшим уровнем микротвердости (~ 1300 – 1500 HV) обладают слои, сформированные при токе пучка 22 мА. Повышение твердости материала обусловлено высокой объемной долей содержащейся в нем высокопрочной фазы (~ 95 %). Разброс микротвердости в смежных объемах достигает ~ 250 HV .

Увеличение энерговклада, обусловленное повышением тока пучка до 24 мА, приводит к уменьшению уровня микротвердости сплава до ~ 1000 HV . Снижение твердости объясняется увеличением глубины проплавления и притоком большей

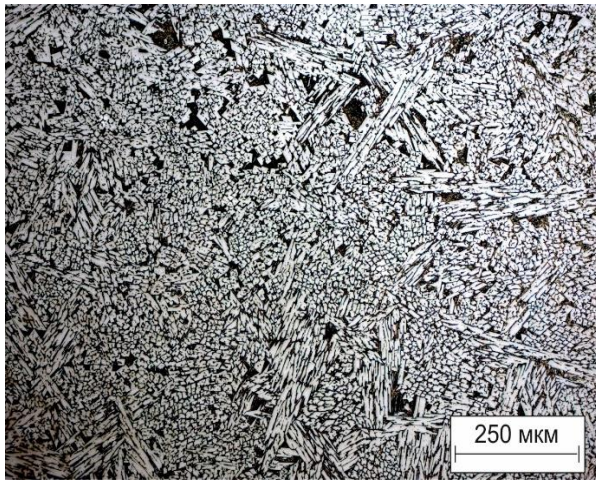
доли основного материала в упрочняемый слой. При этом содержание бора в наплавляемой порошковой смеси не меняется. Это приводит к снижению доли упрочняющих частиц и повышению доли эвтектической составляющей в единице объема наплавленного слоя.

Результаты металлографических исследований наплавленных материалов, полученных при использовании порошковой смеси B и 10 мас. % Fe , токе пучка 22 мА, представлены на рисунке 3.11. Характерными структурными составляющими слоев, сформированных на поверхности заготовок из хромоникелевой аустенитной стали, являются бориды хрома Cr_2B , сложные бориды на основе железа $(Fe, Cr)_2B$, γ -твердый раствор на основе железа и никеля. Объемная доля этих составляющих в значительной степени определяется технологическими параметрами вневакуумной электронно-лучевой наплавки. В общем случае при рассматриваемых режимах наплавки в структуре сформированных слоев можно выделить зоны доэвтектического, эвтектического и заэвтектического состава.

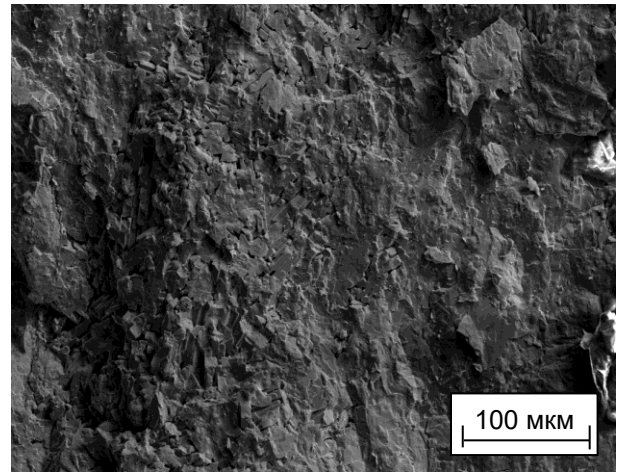
Поверхностные слои, наплавленные с током пучка 22 мА, характеризуются плотным расположением частиц упрочняющей фазы (рисунок 3.11 а) [110, 112].

Одинаково ориентированные скопления боридных кристаллов располагаются ближе к поверхности модифицированного слоя, формируя зону заэвтектического состава. Доля боридов в данной области достигает ~ 92–95 %.

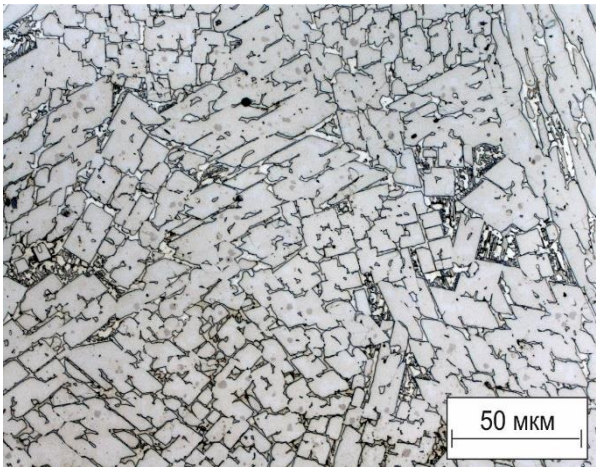
Межу кристаллами боридов располагаются светлые участки γ -твердого раствора на основе железа и никеля. Высокая прочность боридов и низкая концентрация пластичной связки являются факторами, приводящими к охрупчиванию наплавленного слоя (рисунок 3.11 б). Разрушение материала преимущественно происходит по телу высокопрочных частиц. Следует отметить, что большинство боридов обладает дефектным строением. Изредка наблюдаются кристаллы правильной геометрической формы. Дефектность боридов в большинстве случаев обусловлена неравномерностью химического состава ванны жидкого расплава, что сопровождается нехваткой бора в отдельных микрообъемах для построения кристал-



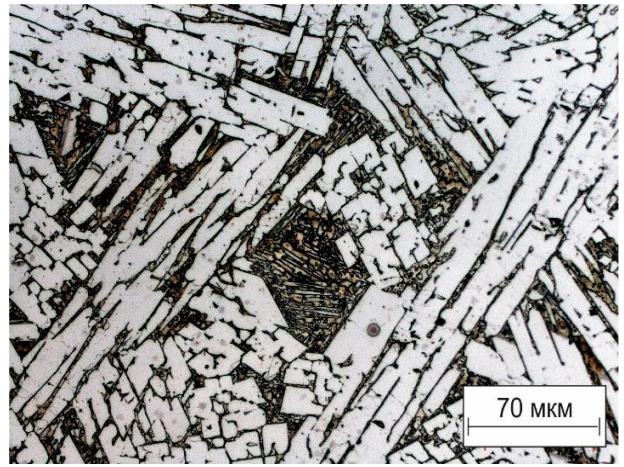
а



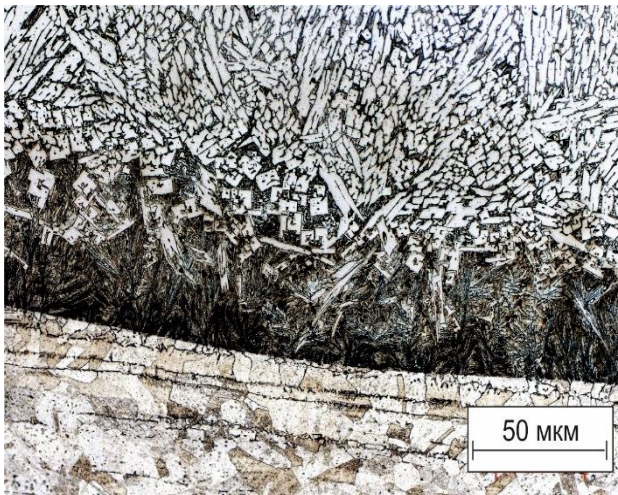
б



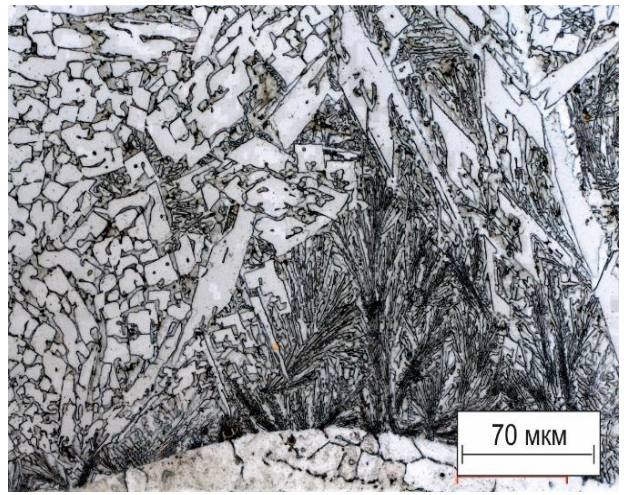
в



г



д



е

Рисунок 3.11 – Структура поверхностных слоев стали 12X18H9T, сформированных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси *B* и 10 мас. % *Fe*. Ток пучка – 22 мА

лов правильной формы. Кроме того, интенсивный рост боридов ведет к неизбежным столкновениям частиц между собой, резко изменяя условия кристаллизации материала в зоне контакта, о чем свидетельствуют участки сращивания отдельно растущих кристаллов. При удалении от поверхности объемная доля упрочняющих частиц постепенно снижается (рисунок 3.11 в). Пространство между ними занимает пластинчатая эвтектика (рисунок 3.11 г).

Граница раздела между наплавленным слоем и основным металлом относительно ровная (рисунок 3.11 д, е). Вблизи основного металла располагается переходная зона, толщина которой составляет $\sim 100\text{--}150$ мкм. Структура этой зоны преимущественно представлена пластинчатой эвтектикой с включениями крупных кристаллов боридов. Наплавленные слои характеризуются высоким качеством соединения с основным металлом.

Увеличение тока пучка до 23–24 мА существенно отражается на структурно-фазовом состоянии наплавленных слоев. С ростом тока пучка увеличивается глубина проплавления основного материала (рисунок 3.12, 3.13). При этом возрастает объем жидкого материала, участвующего в формировании упрочненного слоя, а, следовательно, снижается объемная доля боридных кристаллов, обладающих высокой износостойкостью. Благоприятное влияние повышения тока пучка заключается в увеличении доли эвтектики в наплавленном слое и формировании плавного перехода от упрочненного слоя к основному металлу. На графиках микротвердости ширина переходной зоны при наплавке с током пучка 24 мА достигает ~ 700 мкм. Следует подчеркнуть, что эвтектика, состоящая из пластин высокопрочных боридов железа и γ -твердого раствора, обладает высоким запасом пластичности по сравнению с высокопрочным слоем. Такое строение материала снижает вероятность хрупкого разрушения наплавленного слоя.

Анализ результатов структурных исследований свидетельствует о том, что при реализации вневакуумной электронно-лучевой наплавки наиболее эффективной является обработка с током пучка 23 мА. Этот режим обработки приводит к формированию структуры с достаточно высоким уровнем микротвердости, кото-

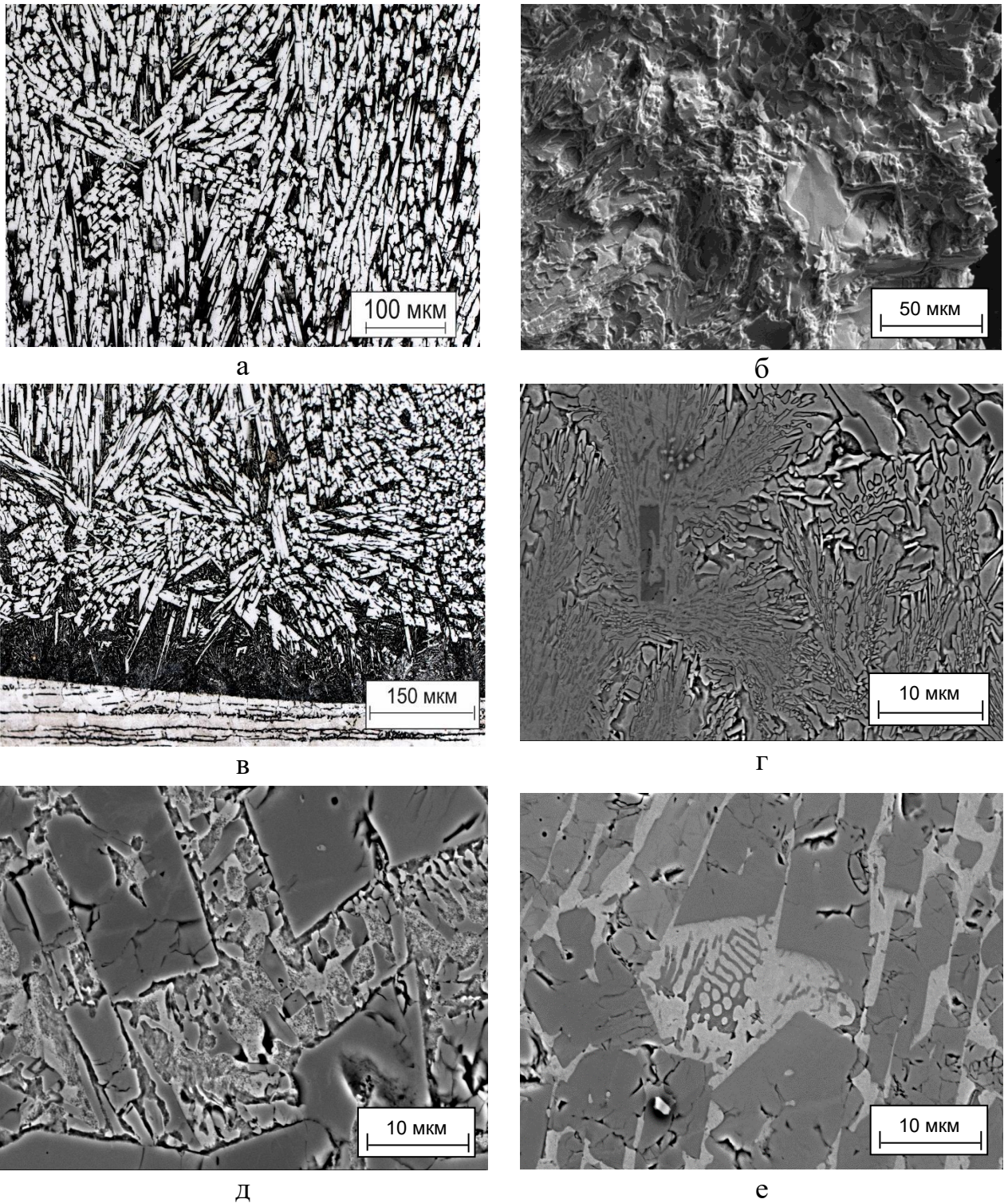
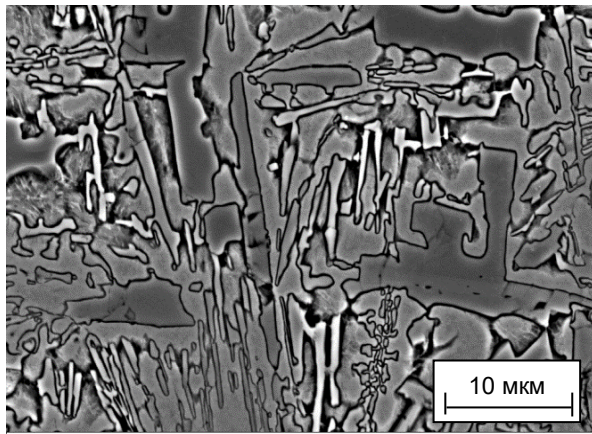
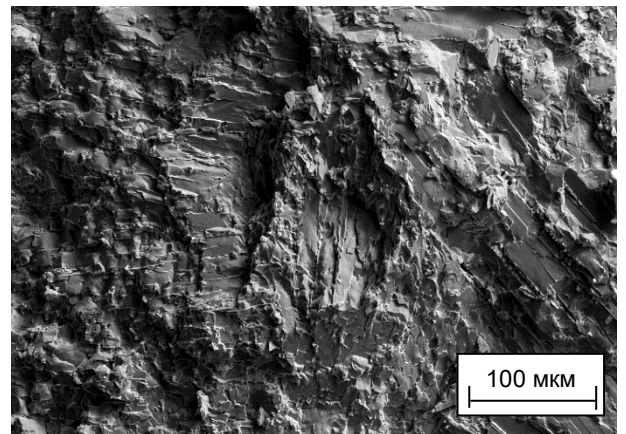


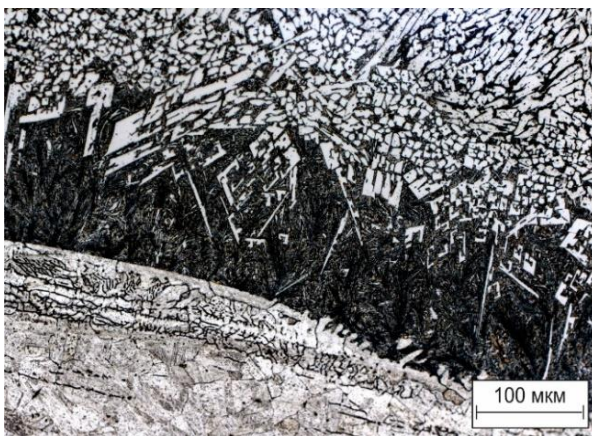
Рисунок 3.12 – Микроструктура поверхностно легированных слоев стали 12X18H9T, сформированных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси В и 10 мас. % Fe. Ток пучка - 23 мА



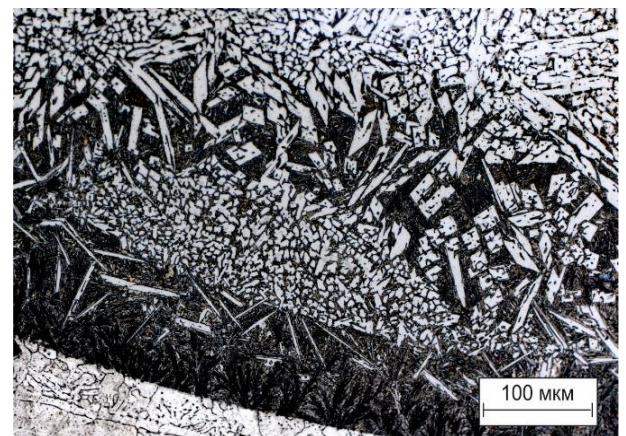
а



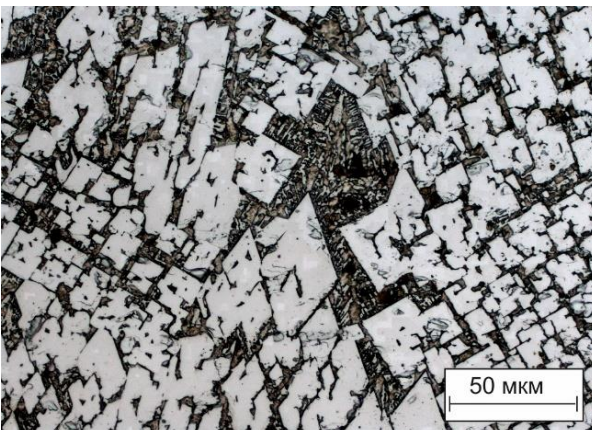
б



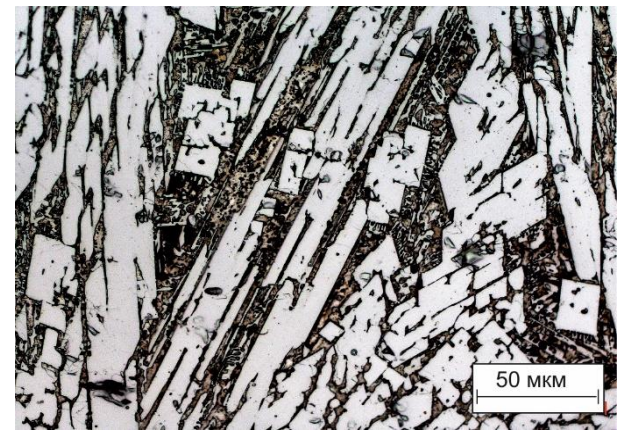
в



г



д



е

Рисунок 3.13 – Микроструктура поверхностно легированных слоев стали 12X18H9T, сформированных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси В и 10 мас. % Fe. Ток пучка - 24 мА

рый необходим для повышения износостойкости поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали.

Химический состав наплавленных слоев представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Содержание химических элементов в наплавленном слое (количество бора определено методом потенциометрического титрования)

Элемент	Смачивающий компонент, мас. %		
	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Cr</i>
<i>Cr</i>	18,8	18,6	23,44
<i>Fe</i>	72,8	71,1	68,24
<i>Ni</i>	8,49	10,3	8,32
<i>B</i>	5,54	5,57	5,74

Фазовый состав сформированных материалов представлен на рисунке 3.14

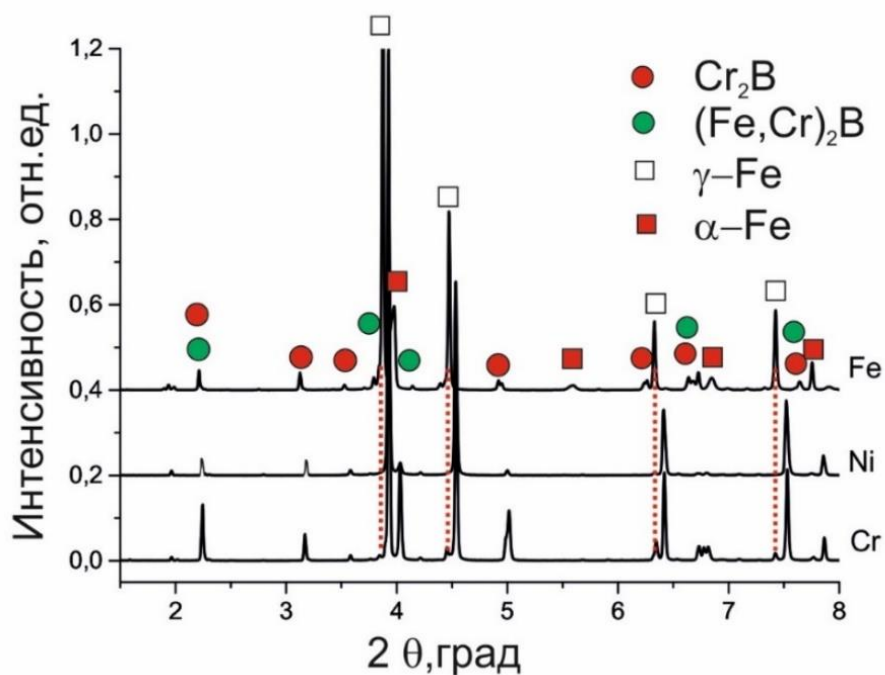


Рисунок 3.14 – Рентгенограммы материалов, сформированных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора с 10 мас. % различных смачивающих компонентов ($I = 23$ мА)

Роль смачивающих компонентов при формировании защитных слоев на поверхности хромоникелевой аустенитной стали могут выполнять также хром и никель, входящие в состав основного материала. Для формирования поверхностно

легированных слоев в наплавочные порошковые смеси добавляли 10 мас. % порошка хрома или никеля. Электронно-лучевую наплавку порошковых смесей проводили при токе пучка 23 мА. Экспериментально установлено, что при формировании слоя, независимо от смачивающего компонента (*Fe*, *Ni*, *Cr*), концентрация бора, участвующего в структурно-фазовых превращениях, примерно одинакова. Следует отметить, что фазовый состав наплавленных слоев одинаков. Дополнительных фаз, согласно анализу дифракционных картин, не образуется см. рисунок 3.14.

Результаты металлографического анализа наплавленных слоев при использовании никеля как смачивающего компонента представлены на рисунке 3.15.

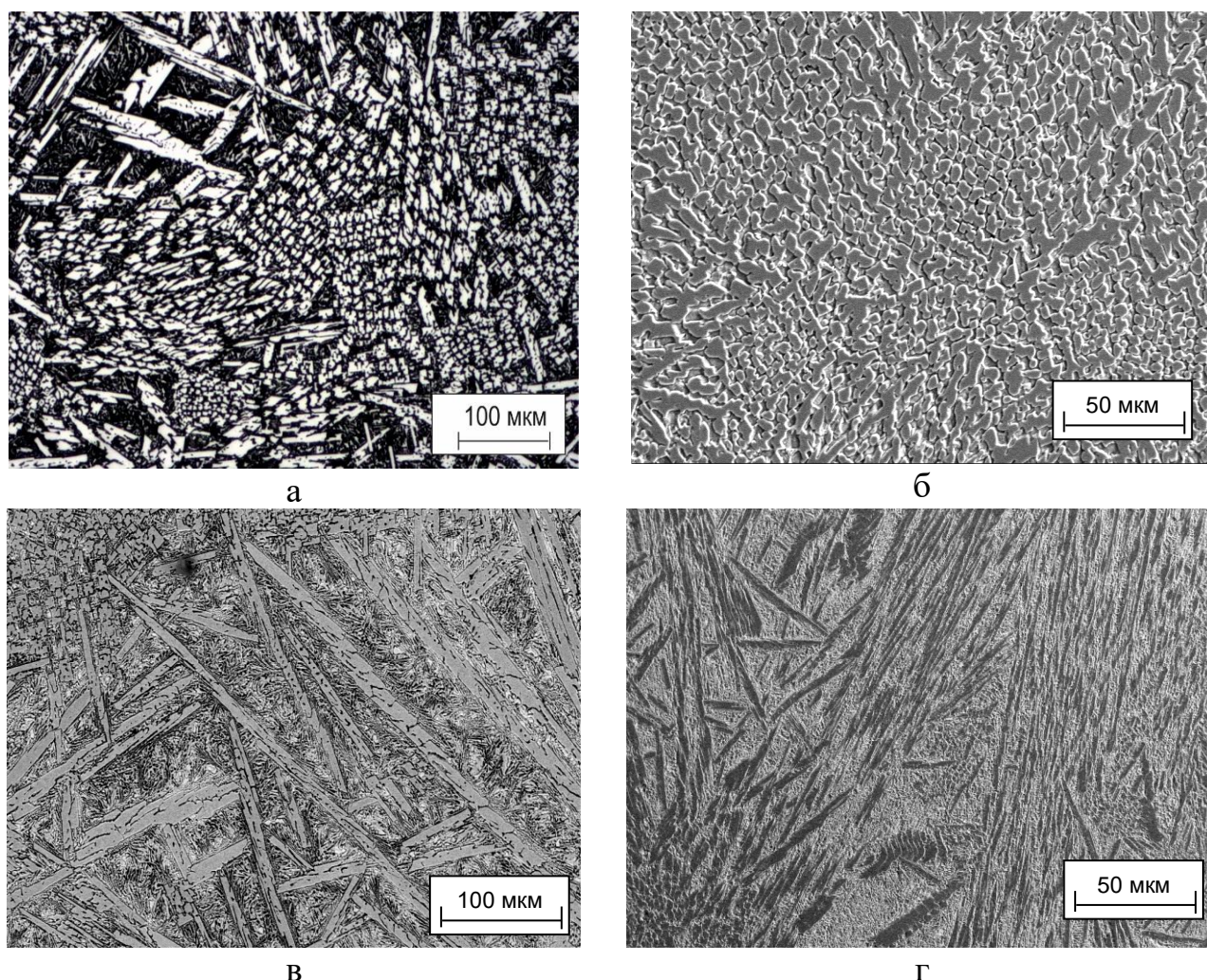


Рисунок 3.15 – Микроструктура легированного слоя, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси В – 10 мас. % *Ni* ($I = 23$ мА)

Вблизи поверхности наплавленного слоя зафиксированы скопления упрочняющей фазы см. рисунок 3.15 б. При удалении от поверхности форма частиц изменяется. Наблюдаются длинные обособленные кристаллы, вытянутые в направлении теплоотода. Пространство между ними занимает пластинчатая эвтектика см. рисунок 3.15 в, г. При удалении от поверхности объемная доля эвтектики возрастает, что негативно сказывается на твердости и износостойкости материала.

Результаты металлографического анализа наплавленных слоев при использовании хрома в качестве смачивающего компонента представлены на рисунке 3.16.

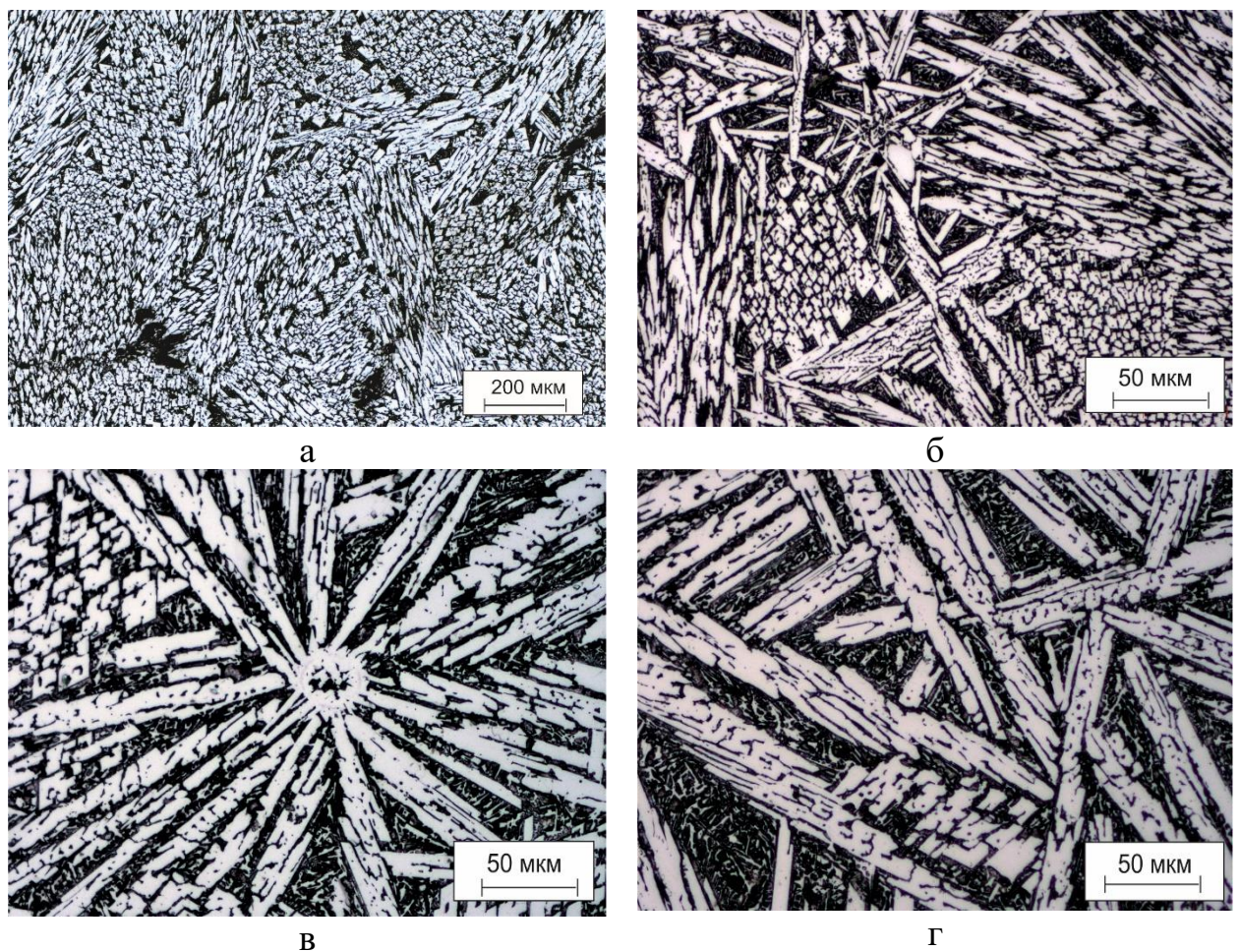


Рисунок 3.16 – Микроструктура модифицированного слоя, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси $B - 10 \text{ мас. } \% Cr$.
($I = 23 \text{ МА}$)

Тип смачивающего компонента оказывает существенное влияние на показатели микротвердости наплавленных материалов (рисунок 3.17).

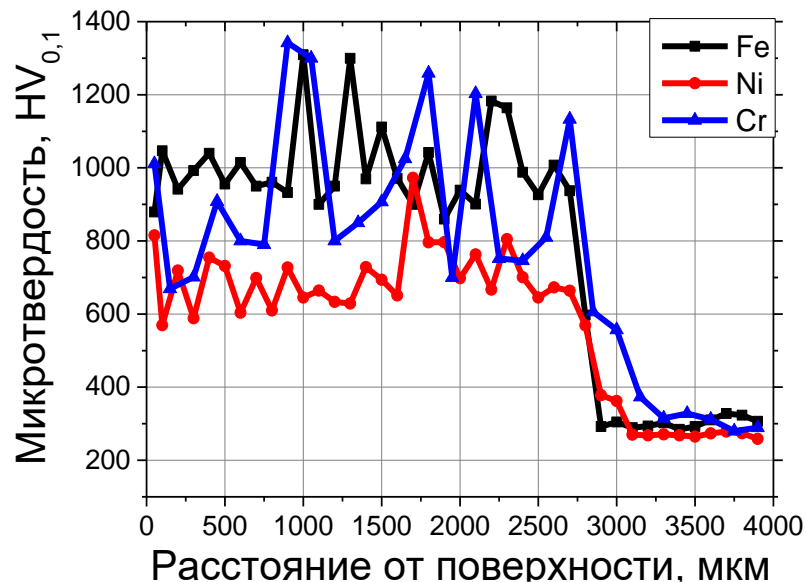


Рисунок 3.17 – Микротвердость слоев, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка аморфного бора с различными смачивающими компонентами ($I = 23$ мА)

Введение в наплавочную смесь 10 мас. % никеля приводит к значительному (до 600–700 HV) снижению микротвердости наплавленного слоя. Полученный результат можно объяснить снижением объемной доли упрочняющей фазы, а также неограниченной растворимостью никеля в железе, поступающего из основного материала.

Использование в качестве смачивающего компонента хрома приводит к формированию покрытий, микротвердость которых (1000–1200 HV) соизмерима с микротвердостью слоев, полученных при смачивании бора железом.

При продвижении вглубь наплавленного слоя по мере снижения количества бора появляются участки, обедненные кристаллами упрочняющей фазы, что соответствующим образом отражается на твердости наплавленного слоя.

3.3 Влияние концентрации хрома в наплавляемой порошковой смеси на структуру модифицированных слоев стали 12X18H9T

Ранее отмечалось, что с позиции обеспечения высокого уровня физико-химических характеристик наплавляемого материала к наиболее эффективным

смачивающим компонентам относится хром. В то же время применение порошка хрома является рациональным решением проблемы сохранения высокой коррозионной стойкости и низкой магнитной проницаемости наплавляемого материала при высоких показателях его износостойкости.

Наплавка порошковой смеси *B-Cr* осуществлялась в соответствии со следующим технологическим режимом: энергия пучка электронов $E = 1,4$ МэВ, сила тока $I = 23$ мА, расстояние от выпускного отверстия до обрабатываемой заготовки $H = 90$ мм, скорость перемещения заготовки относительно электронного луча $V = 10$ мм/с. Варьируемым параметром обработки являлась концентрация хрома в наплавочной порошковой смеси (5, 10, 20, 30 мас. %).

Результаты рентгенофазового анализа наплавленных материалов представлены на рисунке 3.18.

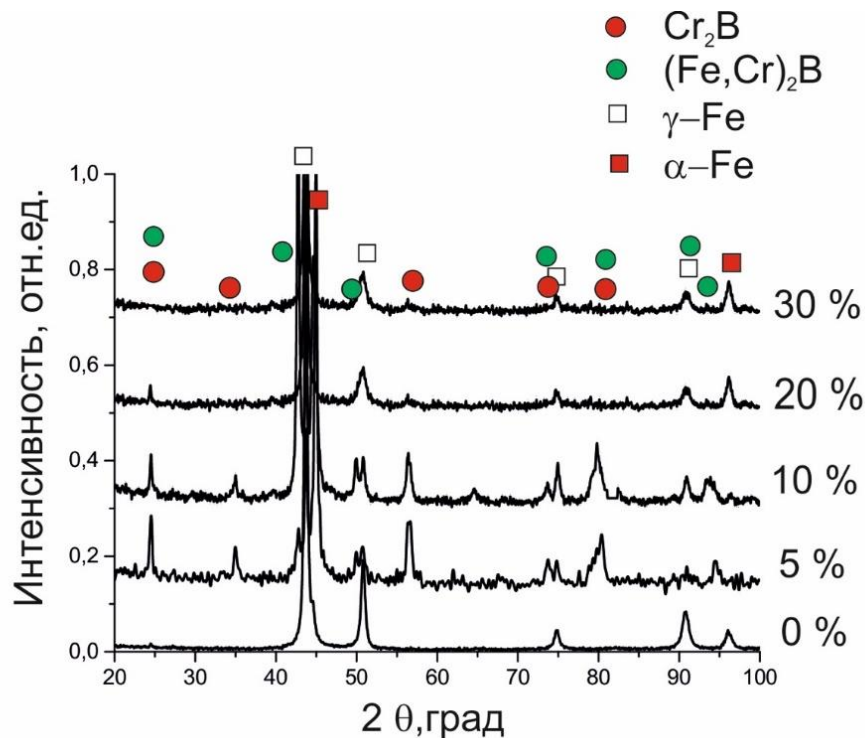


Рисунок 3.18 – Рентгенограммы материалов, сформированных при наплавке порошковой смеси аморфного бора в сочетании с 5, 10, 20, 30 мас. % хрома ($I = 23$ мА)

При низкой концентрации хрома в наплавляемой порошковой смеси (5 и 10 мас. %) основной упрочняющей фазой являются бориды хрома (Cr_2B), о чем свидетельствует высокая интенсивность пиков данного химического соединения.

Увеличение содержания хрома приводит к формированию в сплавах боридов сложного состава $(Fe, Cr)_2B$.

Для оценки влияния хрома, содержащегося в наплавляемой порошковой смеси, на механические свойства модифицированных слоев были проведены дюрометрические исследования. Диаграммы распределения микротвердости, представленные на рисунке 3.19, свидетельствуют о существенном различии свойств материалов, полученных при наплавке смесей с разным содержанием хрома.

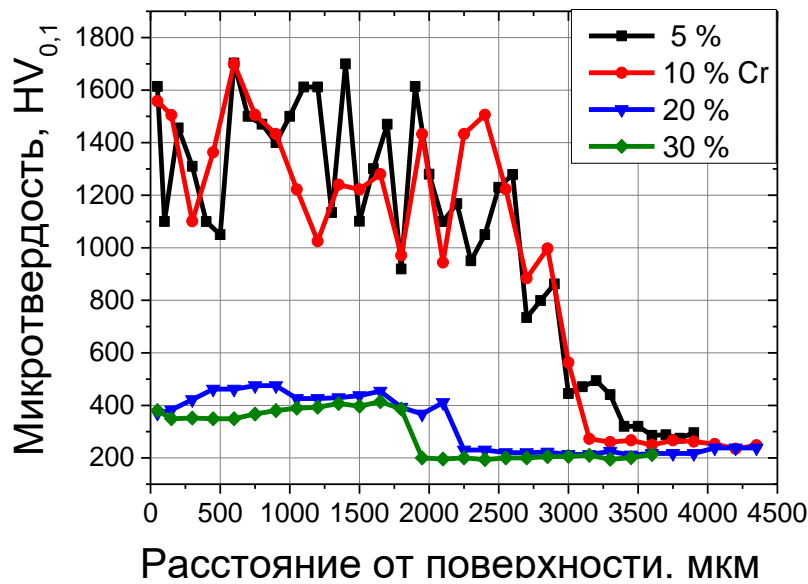


Рисунок 3.19 – Микротвердость покрытий, сформированных при наплавке порошковой смеси аморфного бора в сочетании с 5, 10, 20, 30 мас. % хрома ($I = 23$ мА)

Самые низкие значения микротвердости ($\sim 300\text{--}350$ HV) соответствуют образцам, полученным при наплавке порошковых смесей, содержащих 30 мас. % хрома. Введение в наплавочную смесь 20 мас. % хрома сопровождается увеличением микротвердости до $\sim 400\text{--}500$ HV. В процессе кристаллизации этих сплавов формируется структура эвтектического типа. Концентрации бора в составе наплавляемой порошковой смеси недостаточно для образования крупных высокопрочных кристаллов боридов. Большой объем хрома и железа, поступающего в расплав из основного материала, доводит содержание компонентов в поверхностно легированном слое до эвтектического состава.

Максимальный уровень микротвердости ($\sim 1500\text{--}1650 HV$) соответствует наплавке порошковой смеси, в состав которой входит 5 мас. % хрома. Близкие значения ($\sim 1400\text{--}1550 HV$) зафиксированы при электронно-лучевой наплавке смеси с 10 мас. % хрома. Для этих сплавов характерно формирование структуры заэвтектического типа. Бориды хрома Cr_2B и $(Fe, Cr)_2B$ обладают более высокими прочностными свойствами по сравнению с эвтектикой, в состав которой входит низкопрочный пластичный γ -твердый раствор. Скачки микротвердости, достигающие $250\text{--}400 HV$, обусловлены неоднородностью структуры наплавленных материалов. Во всех случаях при переходе от наплавленного слоя к основному металлу наблюдается снижение микротвердости до $\sim 200 HV$.

Результаты структурных исследований наплавленных материалов представлены на рисунках 3.20–3.22. Для образцов с низким содержанием хрома характерно плотное распределение частиц упрочняющей фазы, роль которой выполняют сложные бориды (рисунок 3.20 а). Частицы обособлены и отделены друг от друга пластинчатой эвтектикой. В структуре анализируемых сплавов присутствуют первичные кристаллы правильной формы. Однако чаще наблюдаются бориды с высокой концентрацией дефектов. Формирование дефектных кристаллов в большинстве случаев связано с недостатком бора, что препятствует достройке кристаллографически совершенных частиц. Кроме того, форма боридов искажается в результате столкновения кристаллов в процессе их роста.

При использовании для наплавки порошковой смеси с 20 и 30 % мас. Cr формируется доэвтектическая структура, характеризующаяся низким уровнем твердости. Обусловлено это присутствием в сплаве большой доли низкопрочного твердого раствора. Между дендритами наблюдается пластинчатая эвтектика, одной из составляющих которой являются бориды.

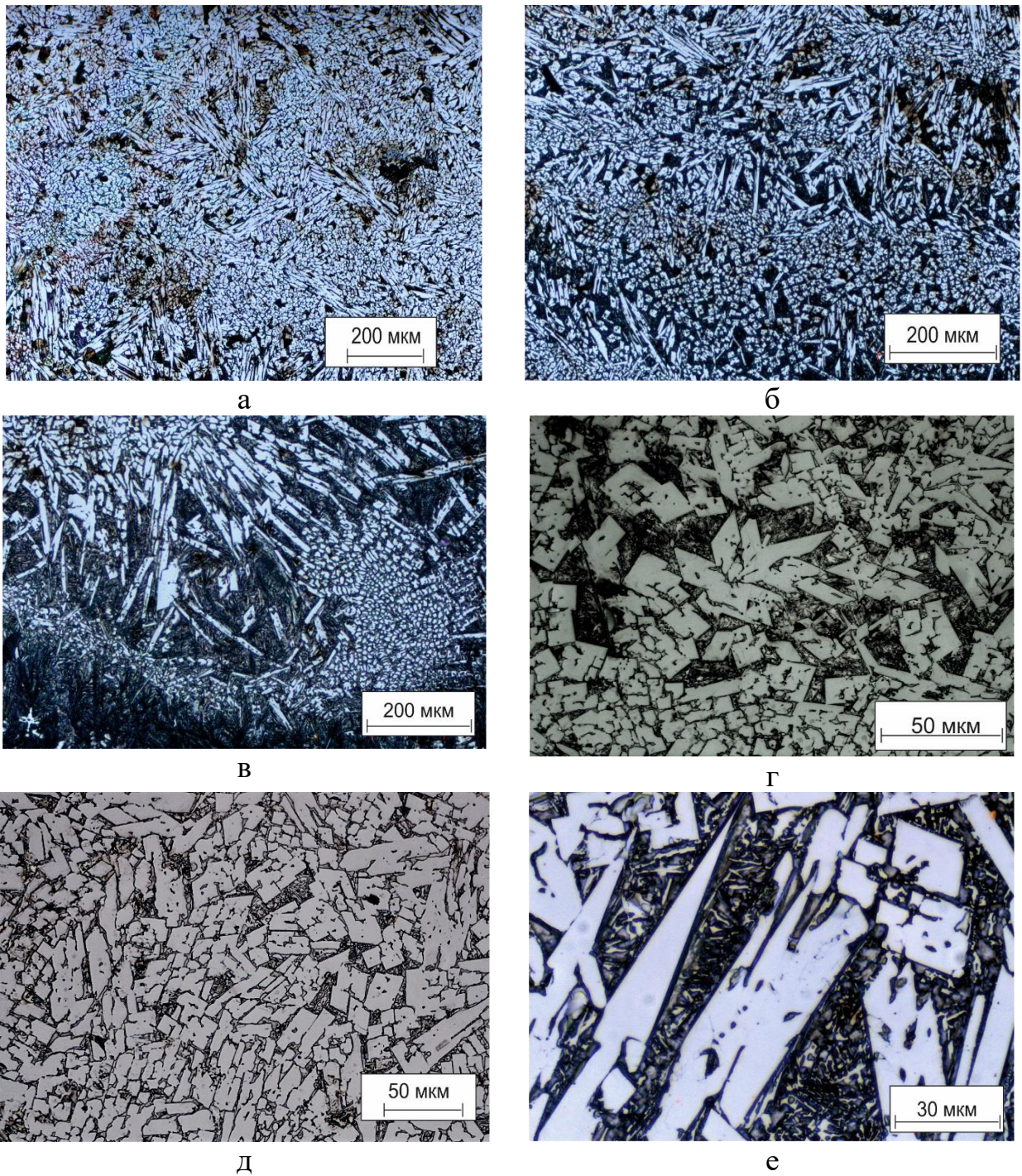


Рисунок 3.20 – Микроструктура модифицированного слоя, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси $B - 5 \text{ мас. \% Cr}$ ($I = 23 \text{ мА}$)

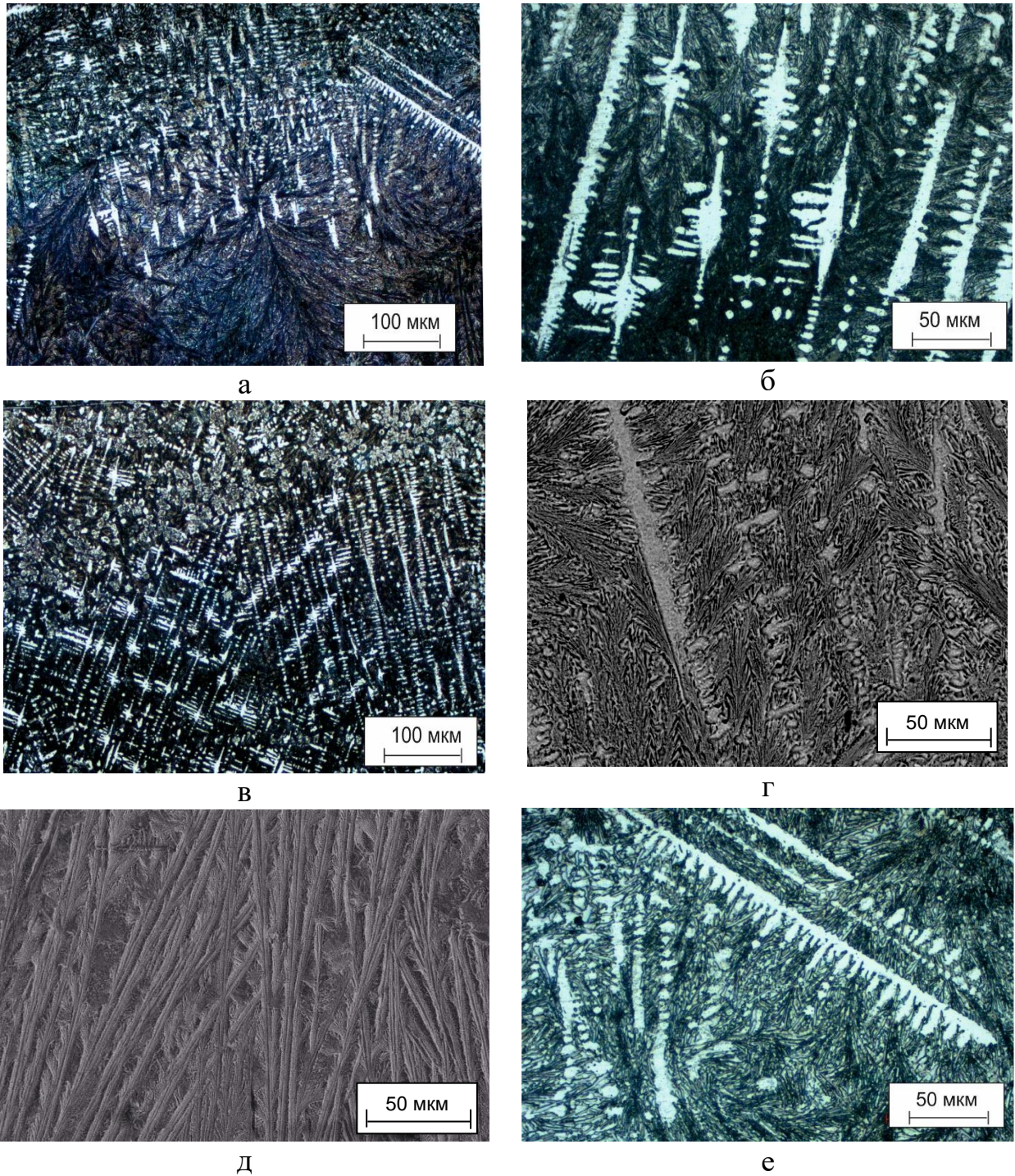


Рисунок 3.21 – Микроструктура модифицированного слоя, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси $B - 20 \text{ мас. \% Cr}$ ($I = 23 \text{ мА}$)

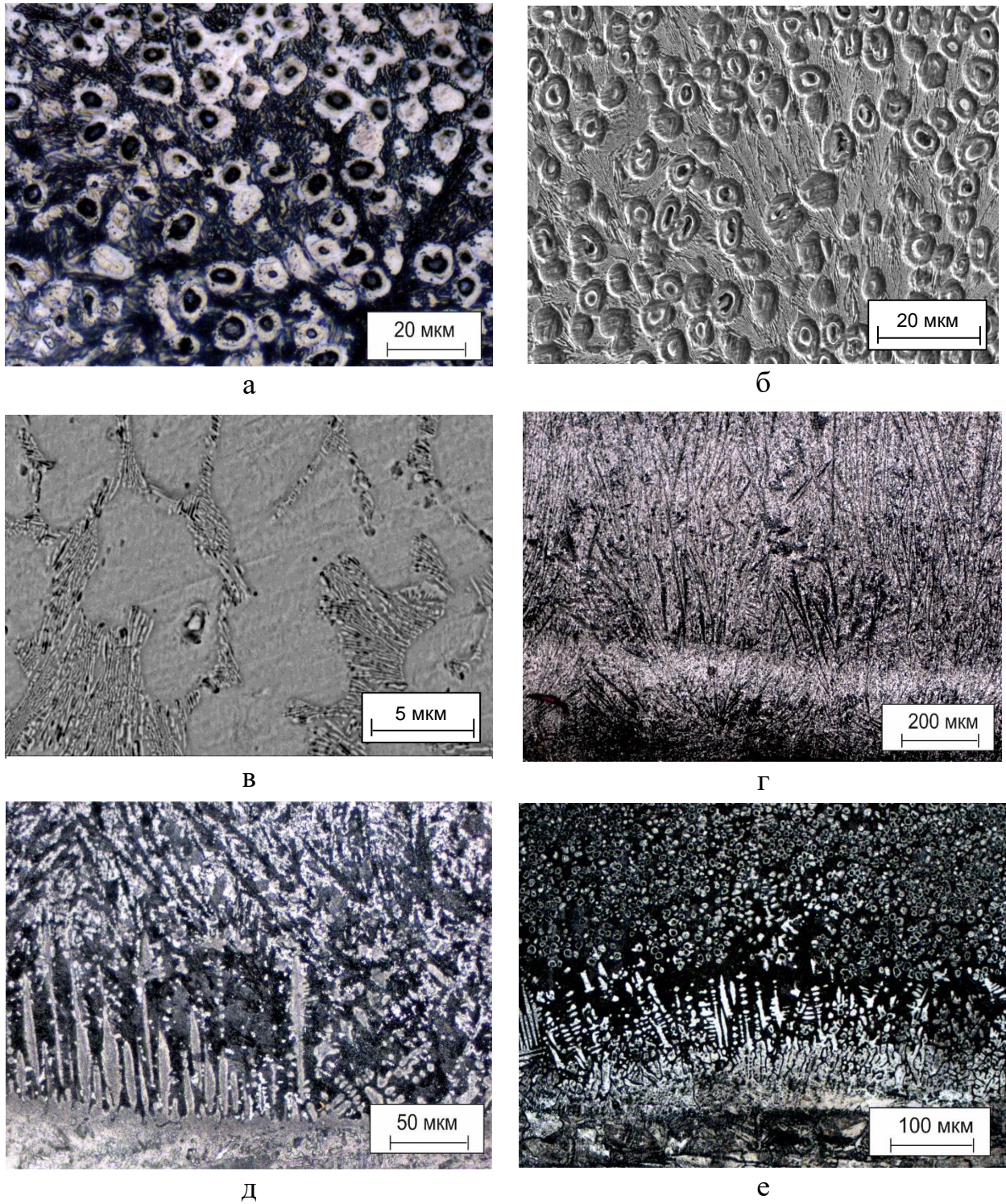


Рисунок 3.22 – Микроструктура модифицированного слоя, полученного методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой смеси $B - 30 \text{ мас. } \% Cr$
($I = 23 \text{ мА}$)

Выводы по главе 3

1. Технологическими параметрами, оказывающими наиболее существенное влияние на структуру, морфологию и качество упрочненного слоя, являются величина тока электронного пучка и доля смачивающего компонента, содержащегося в наплавочной порошковой смеси.

2. Методом потенциометрического титрования установлено, что количество бора в слоях, сформированных при наплавке смесей, содержащих 10 мас. % смачивающего компонента, достигает 6 мас. %. При отсутствии смачивающего компонента содержание бора в поверхностно легированных сплавах не превышает 2 мас. %.

3. Применение вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора в отсутствие смачивающих компонентов не целесообразно, поскольку приводит к формированию неоднородных по строению дефектных поверхностных слоев толщиной ~ 1 мм. В наплавленном таким образом материале содержатся поры, трещины, расслоения. В структуре поверхностно легированного сплава присутствуют зоны двух типов. Для первой из них характерно наличие боридов дихрома, сложных боридов состава $(Fe, Cr)_2B$, эвтектики и пластичной матрицы на основе гамма-железа. Во второй зоне доминирует γ -фаза, представляющая собой твердый раствор на основе Fe и Ni .

4. Поверхностное упрочнение заготовок из хромоникелевых аустенитных сталей по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей «аморфный бор – 10 мас. % смачивающего компонента (Fe, Cr, Ni)» сопровождается формированием слоев толщиной до 3 мм с градиентной негомогенной структурой. Повышение тока пучка электронов на 1 мА приводит к увеличению толщины модифицированного примерно на 10 %. Вне зависимости от смачивающего компонента основным типом упрочняющей фазы в сплавах являются первичные кристаллы Cr_2B и легированные бориды $(Fe, Cr)_2B$.

5. Методом рентгеноструктурного анализа зафиксировано смещение рефлексов аустенита в сторону больших углов относительно теоретических данных, что

свидетельствует об уменьшении параметров решетки, обусловленном замещением атомов железа хромом (при добавлении в смесь хрома), а также замещением железа атомами никеля при введении его в наплавочную смесь.

6. При наплавке порошковой смеси, содержащей аморфный бор и 5–10 мас. % хрома, формируется высокопрочная структура, основными составляющими которой являются кристаллы боридов дихрома и легированных боридов, расположенные в эвтектической матрице. В сплаве, полученном из порошковой смеси, содержащей 20 мас. % хрома, формируется структура дендритного типа с мелкими кристаллами Cr_2B . Увеличение в наплавочной смеси количества порошка хрома до 30 мас. % сопровождается формированием поверхностно легированного сплава, основной структурной составляющей в котором является твёрдый раствор, характеризующийся низким уровнем прочностных свойств и высокой пластичностью.

ГЛАВА 4 СВОЙСТВА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ, УПРОЧНЕННОЙ МЕТОДОМ ВНЕВАКУУМНОЙ ЭЛЕКТРОННО- ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКИ СМЕСЕЙ

B-10 мас. % Me (Cr, Fe, Ni) и B-(5–30 мас. %) Cr

4.1 Триботехнические исследования поверхностных слоев, сформированных на заготовках из хромоникелевой аустенитной стали

Основные области применения хромоникелевой стали, поверхностно-упрочненной бором, связаны с нефтедобывающей и химической промышленностью. По этой причине одним из наиболее важных требований, предъявляемых к анализируемым в работе материалам, является стойкость в условиях абразивного изнашивания. Соответствующие им испытания позволят выявить общие закономерности поведения образцов при внешнем нагружении и сформировать рекомендации по применению хромоникелевых аустенитных сталей с модифицированной поверхностью в реальных условиях эксплуатации.

4.1.1 Испытания материалов в условиях трения о закрепленные абразивные частицы

Многие детали и узлы нефтегазового оборудования, изготовленные из хромоникелевых аустенитных сталей, в процессе эксплуатации подвергаются трению о закрепленные частицы абразива, что сопровождается их интенсивным изнашиванием. Этот процесс, близкий по ряду особенностей к шлифованию, является максимально жестким для металлических материалов. Твердые частицы абразива, зафиксированные на основе, воздействуют на поверхность материала подобно множеству режущих элементов. Внедряясь в поверхностный слой детали, они постепенно разрушают его. В том случае, если материал пластичен и обладает низким уровнем прочности, абразивные частицы формируют стружки, оттесняют материал в стороны, в результате чего поверхность трения покрывается

царапинами (рисунок 4.1) [113–115]. Присутствие твердых частиц в поверхностных слоях пластичного материала позволяет в значительной степени решить проблему интенсивного изнашивания при таком характере внешнего воздействия.

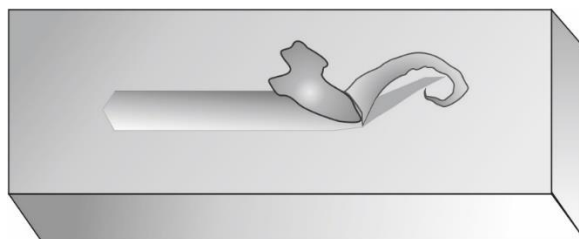


Рисунок 4.1 – Схема воздействия абразивной частицы на пластичную матрицу

На рисунке 4.2 приведены результаты испытаний на износостойкость в условиях трения о закрепленные частицы абразива поверхностно легированных слоев, полученных по технологии ВЭЛН порошковых смесей аморфного бора и 10 мас. % *Fe*, выбранного в качестве смачивающего компонента. Слои были сформированы при трех значениях тока наплавки – 22, 23 и 24 мА. В качестве контрольного материала использовали образцы из стали 12Х18Н9Т, износостойкость которых была принята за единицу.

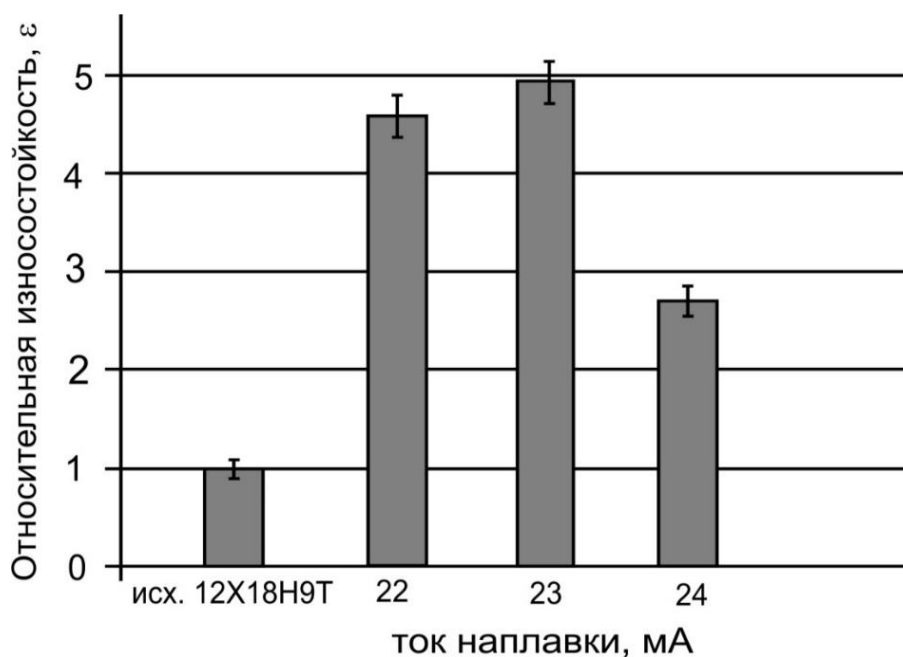


Рисунок 4.2 – Относительная износостойкость эталонного материала (сталь 12Х18Н9Т) и наплавленных слоев (ток наплавки $I = 22, 23$ и 24 мА) в условиях трения о закрепленные частицы

Следует отметить, что при исследовании всех модифицированных образцов зафиксирован рост износостойкости по сравнению с контрольным материалом. Максимальной износостойкостью характеризуются сплавы, полученные при токе пучка 23 мА. По сравнению с эталонными образцами их стойкость в 5 раз выше. Объясняется это тем, что структура модифицированных сплавов представляет собой каркас из высокопрочных боридных включений, препятствующий удалению материала при внедрении в него абразивных частиц. Сочетание высокопрочных частиц и окружающей их пластичной матрицы позволят избежать выкрашивания боридов из модифицированного слоя.

Наплавка порошковых смесей при токах пучка 22 и 24 мА приводит к формированию слоев, относительная износостойкость которых в 3,5 и 2,5 раза выше, чем износостойкость эталонного материала (см. рисунок 4.2).

В слое, наплавленном при токе пучка 22 мА, объемная доля вязкой матрицы ниже, чем в слое, полученном при $I = 23$ мА [116, 117]. Недостаток матричного материала, фиксирующего высокопрочные частицы, является причиной роста интенсивности изнашивания. Увеличение тока пучка до 24 мА приводит к более существенному разбавлению наплавленного слоя материалом основы, снижению в нем содержания бора и, следовательно, уменьшению объемной доли боридных частиц. Это, в свою очередь, приводит к повышению интенсивности изнашивания отмеченного слоя. Следует отметить, что уровня твердости эвтектической матрицы недостаточно для эффективного сопротивления воздействию абразива.

Изображения изношенных поверхностей анализируемых в работе материалов представлены на рисунке 4.3. На поверхности трения исследуемого сплава наблюдаются многочисленные риски, обусловленные взаимодействием образца с абразивными частицами. На поверхности изнашивания наблюдаются также боридные частицы, ориентированные перпендикулярно поверхности. Высокопрочные боридные кристаллы являются эффективными барьерами для абразивных частиц. Выкрашивания боридов не наблюдается, что свидетельствует о их прочном соединении с окружающей матрицей [118].

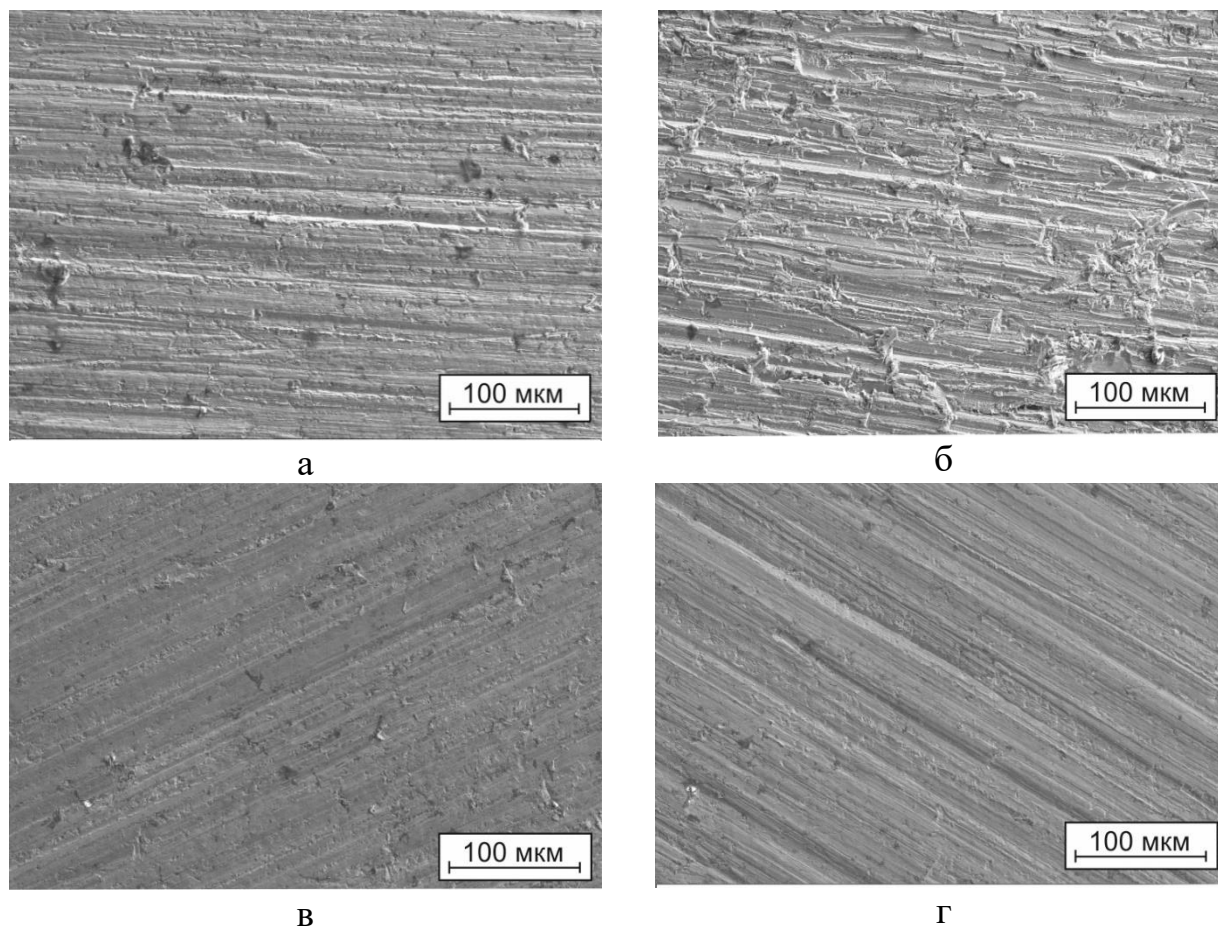


Рисунок 4.3 – Поверхности изнашивания эталона (а) и слоев ($B + Fe$ (10 мас. %), наплавленных при значениях тока $I = 22$ мА (б), $I = 23$ мА (в), $I = 24$ мА (г) после трения о закрепленные частицы абразива

Анализ влияния различных смачивающих компонентов на уровень износостойкости проводили на слоях, полученных методом ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % Cr , Fe и Ni при токе пучка 23 мА.

На рисунке 4.4 приведены результаты испытаний этих образцов в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц

Максимальным уровнем износостойкости характеризуются слои, сформированные путем наплавки аморфного бора и 10 мас. % Fe и Cr . Относительная износостойкость этих сплавов в 5 раз выше по сравнению с эталонным материалом. Относительная износостойкость сплава, полученного при наплавке аморфного бора и 10 мас. % никеля, в 4 раза выше, чем износостойкость эталонного образца.

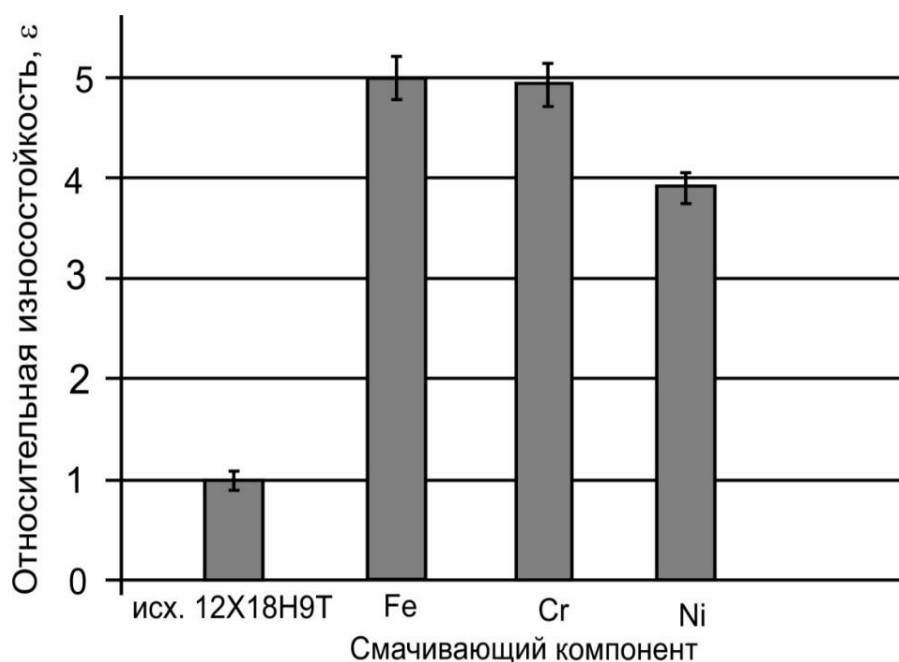


Рисунок 4.4 – Относительная износостойкость эталонного материала (сталь 12X18H9T) и слоев, полученных наплавкой смесей аморфного бора и разных смачивающих компонентов в условиях воздействия закрепленных частиц абразива.

Ток наплавки $I = 23$ мА

Пятикратный рост износостойкости слоев, сформированных в присутствии хрома или железа, обусловлен присутствием в их структуре значительной доли высокопрочных частиц боридов хрома Cr_2B и легированных боридов железа $(Fe, Cr)_2B$. Некоторое различие в износостойкости слоев, сформированных при использовании в качестве смачивающих компонентов хрома и железа, связано с морфологией упрочняющих частиц. Бориды хрома имеют вытянутую форму, что затрудняет их выкрашивание из вязкой матрицы. Схема воздействия абразивных частиц на слои, наплавленные с использованием различных смачивающих компонентов, представлена на рисунке 4.5.

Слои, полученные при наплавке аморфного бора и 10 мас. % Ni , имеют большую долю эвтектики, по этой причине их износостойкость ниже. Ранее отмечалось, что твердость эвтектической матрицы недостаточна для эффективного сопротивления воздействию абразива. Для выявления количества хрома в наплавочных материалах, обеспечивающего максимальный уровень износостойко-

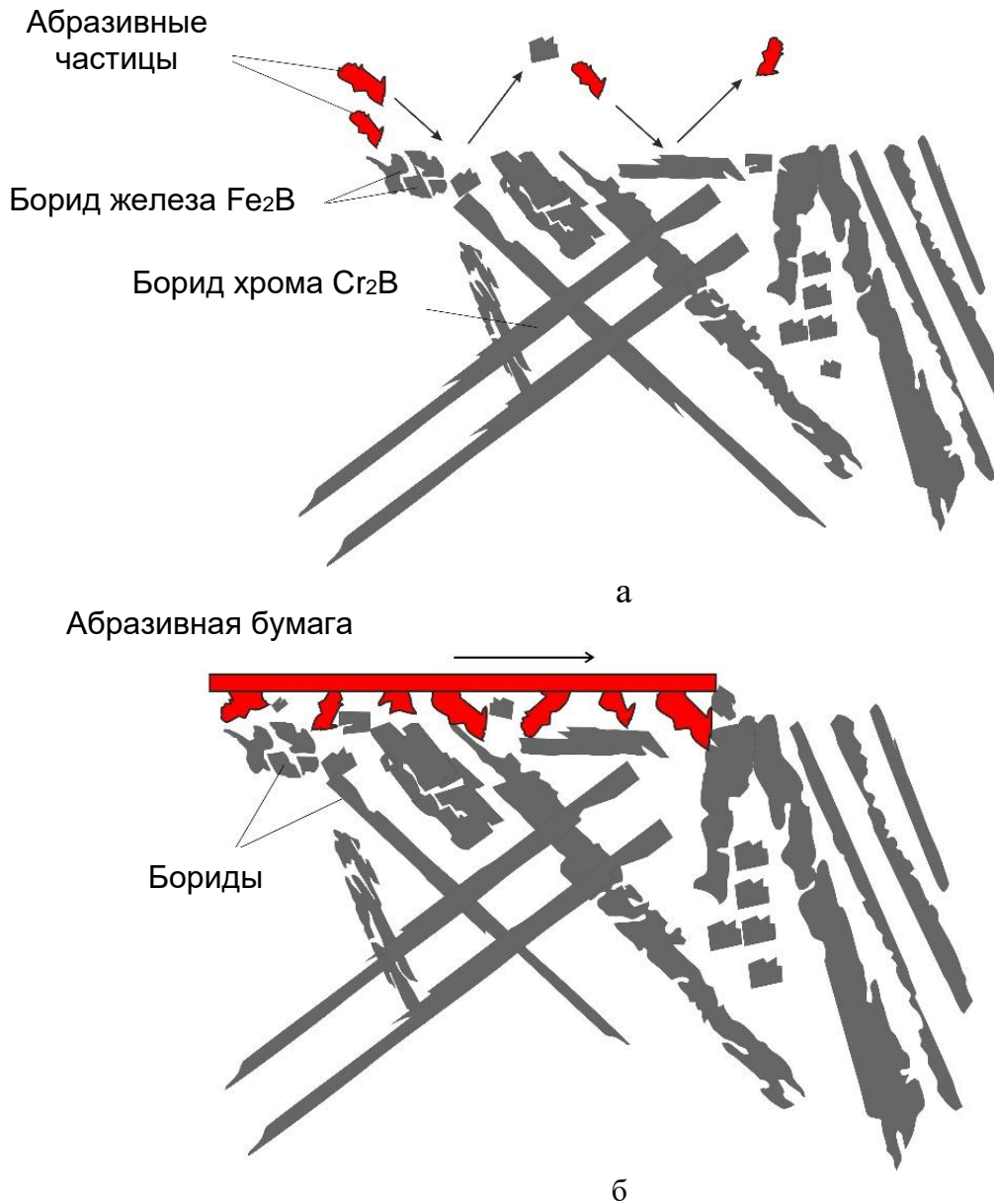


Рисунок 4.5 – Схемы взаимодействия незакрепленных (а) и закрепленных (б) абразивных частиц с поверхностными слоями, сформированными при наплавке аморфного с 10 мас. % Fe (а) и 10 мас. % Cr (б, в)

сти, в работе были получены смеси с различным его содержанием (от 5 до 30 мас. %). Все сплавы были получены при токе пучка 23 мА. На рисунке 4.6 приведены результаты испытаний сплавов о закрепленные абразивные частицы.

Максимальным уровнем износостойкости характеризуются образцы, полученные при наплавке аморфного бора с 5 мас. % и 10 мас. % Cr . Износостойкость этих материалов в 5 раз превышала износостойкость образцов из стали 12Х18Н9Т. Полученные данные можно объяснить высоким содержанием в

модифицированных слоях высокопрочных частиц (боридов хрома и сложных боридов). Износостойкость слоев, сформированных при наплавке смесей с 20 и

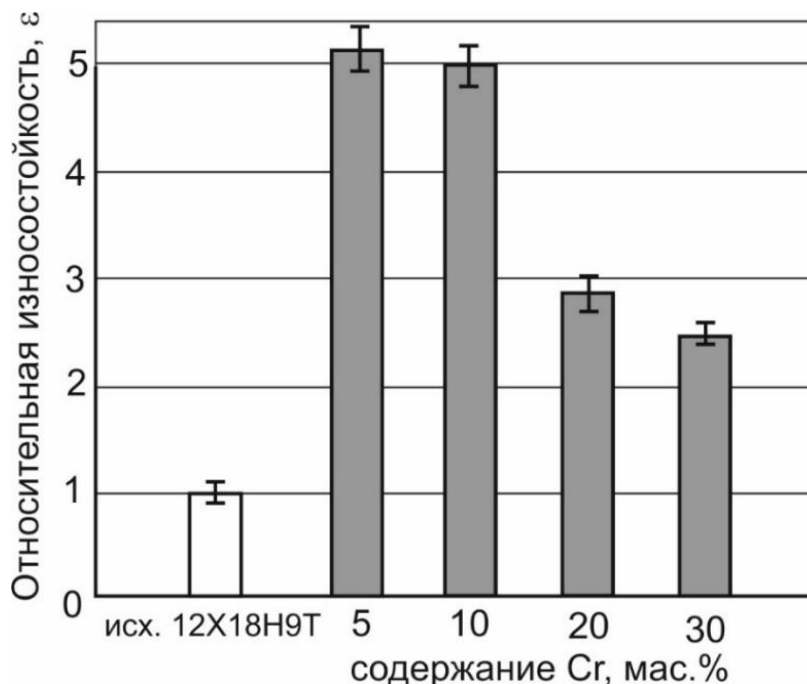


Рисунок 4.6 – Относительная износостойкость эталонного материала (сталь 12X18H9T) и слоев, полученных при электронно-лучевой наплавке аморфного бора и хрома (в количестве от 5 до 30 мас. %) при токе пучка 23 мА, в условиях воздействия закрепленных частиц абразива

30 мас. % Cr, была значительно ниже. Обусловлено это тем, что повышение концентрации хрома в наплавочной смеси приводит к снижению доли бора в наплавленных слоях, и, соответственно, к уменьшению количества упрочняющих частиц. Минимальный уровень износостойкости получен при испытании материала с 30 мас. % Cr.

Таким образом, наиболее рациональным технологическим режимом формирования боридных покрытий, обеспечивающим высокий уровень сопротивления изнашиванию в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц, является вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошка аморфного бора и смачивающего компонента железа или хрома в количестве 10 мас. % при токе наплавки 23 мА.

4.1.2 Испытания материалов в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы

Испытания на износостойкость в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы были проведены в соответствии с ГОСТ 23.201-78. Все материалы испытывали в одинаковых условиях. Износостойкость оценивали по величине потери массы анализируемых образцов. Анализировали серию образцов, полученных при разных значениях тока пучка электронов (от 22 до 24 мА). Результаты этих испытаний могут быть приняты в качестве контрольных для образцов, полученных при наплавке аморфного бора с другими смачивающими компонентами (хром и никель).

На рисунке 4.7 приведены гистограммы, характеризующие кинетику изменения массы образцов с наплавленными слоями, содержащими бор и железо, в процессе изнашивания сплавов.

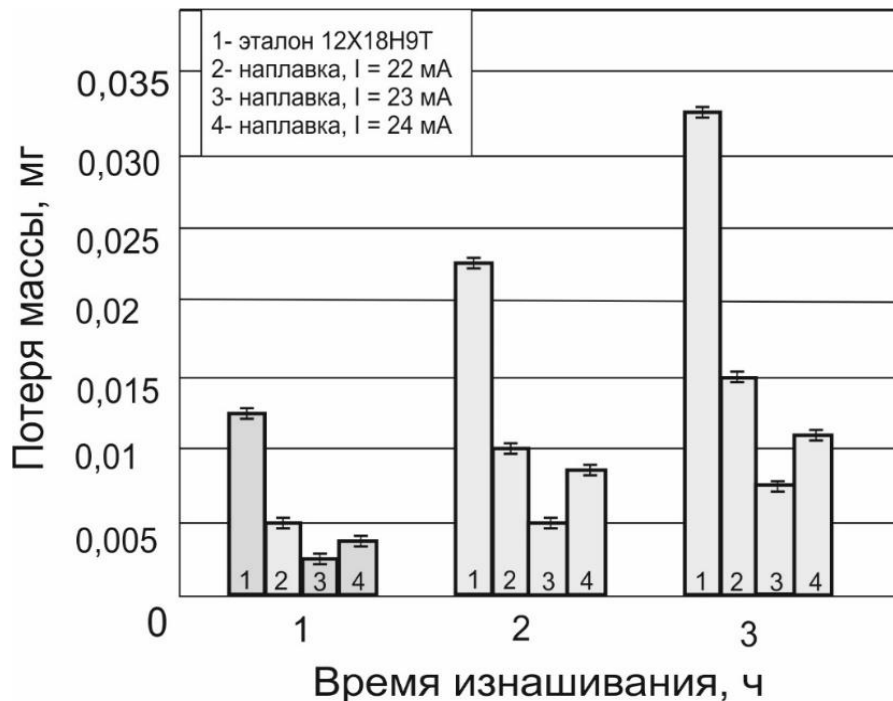


Рисунок 4.7 – Зависимость потери массы анализируемых материалов от времени изнашивания. 1 – эталон (сталь 12X18H9Т); 2 – наплавка порошковой смеси «аморфный бор – Fe», ток наплавки $I = 22$ мА; 3 – наплавка порошковой смеси «аморфный бор – Fe», ток наплавки $I = 23$ мА; 4 – наплавка порошковой смеси «аморфный бор – Fe», ток наплавки $I = 24$ мА

Установлено, что наименьшим уровнем износостойкости обладает эталонный материал – неупрочненная хромоникелевая аустенитная сталь 12Х18Н9Т.

Максимальной износостойкостью, в 5 раз превышающей эталонный сплав, характеризуются слои, сформированные при токе пучка 23 мА. Износостойкость слоев, наплавленных при токах пучка 22 и 24 мА, была несколько ниже (в ~ 2,3 и 2,8 раза выше по сравнению со сталью 12Х18Н9Т соответственно).

Интенсивность изнашивания материалов при воздействии нежестко закрепленного абразива (в сыпучей абразивной массе) существенно отличается по сравнению с трением о закрепленный абразив. Тем не менее механизм воздействия отдельной абразивной частицы на материал при изменении схемы испытаний существенно не изменяется. Перемещение абразивной частицы относительно испытуемого образца сопровождается процессами пластического деформирования и микрорезания [114, 115].

Основная причина изменения объема изношенного материала при варьировании тока пучка связана с различием в микроструктуре наплавленных слоев. Наплавка аморфного бора и смачивающих компонентов приводит к формированию гетерофазной структуры, состоящей преимущественно из высокопрочных боридов хрома Cr_2B и легированных боридов $(Fe, Cr)_2B$, а также эвтектики – смеси мелких боридов, распределенных в пластичной матрице на основе $\gamma-Fe$. Образцы, полученные при токе наплавки 22 мА, характеризуются плотным расположением упрочняющих частиц в модифицированном слое, совокупность которых создает прочный каркас, препятствующий воздействию абразивных частиц. Повышение тока наплавки до 23 мА приводит к увеличению объемной доли вязкой составляющей [116–119], что обеспечивает удержание высокопрочных боридов в материале матрицы и препятствует их выкрашиванию. В модифицированных слоях, полученных при токе наплавки 24 мА, объемная доля γ -фазы возрастает до 15 %, а количество боридов типа Me_xB и доля эвтектики уменьшается, что способствует снижению износостойкости по сравнению с образцами, сформированными при токе пучка 23 мА.

Известно, что в условиях трения о нежестко закрепленные абразивные частицы преимущественно изнашивается мягкая металлическая матрица [118, 119]. Пластичные материалы, в том числе хромоникелевая аустенитная сталь, изнашиваются равномерно. В наплавленных слоях, упрочненных боридами, износ матричного материала сопровождается последующим выкрашиванием частиц упрочняющей фазы. Частицы абразива и продукты износа, содержащие высокопрочные осколки боридов, взаимодействуя с поверхностью образца, оставляют на ней характерный рельеф. Металлографически установлено, что на поверхностях трения образцов, полученных при токах наплавки 22 и 23 мА, следы резания практически отсутствуют (рисунок 4.8).

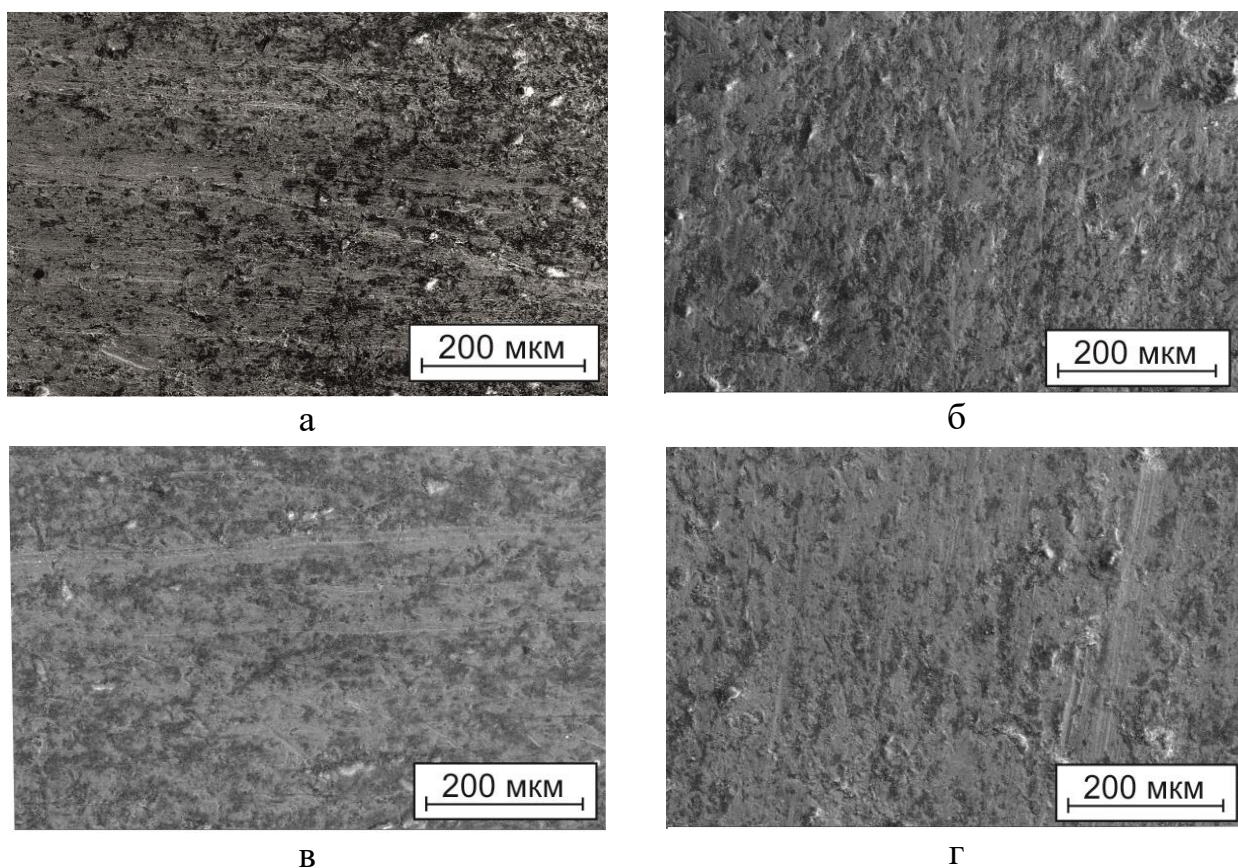


Рисунок 4.8 – Поверхность изнашивания наплавленных слоев после воздействия нежестко закрепленных частиц абразива. а – сталь 12X18H9Т (эталон); б – наплавка смеси «аморфный бор – железо», $I = 22$ мА; в – наплавка смеси «аморфный бор – железо», $I = 23$ мА; г – наплавка смеси «аморфный бор – железо», $I = 24$ мА

При этом поверхности эталонного образца и наплавленного слоя, полученного при токе 24 мА, имеют незначительную шероховатость, что обусловлено большей долей пластичной компоненты в указанных материалах.

Таким образом, наиболее предпочтительным технологическим режимом формирования боридных покрытий, обеспечивающим высокое сопротивление изнашиванию при воздействии сыпучей абразивной массы, является ВЭЛН порошка аморфного бора и смачивающего компонента при токе пучка 23 мА.

4.1.3 Износостойкость образцов в условиях гидроабразивного воздействия

Некоторые детали и узлы конструкций из нержавеющей стали, используемые в нефтедобывающей промышленности (элементы телеметрической системы, клапаны, стаканы) в реальных условиях эксплуатации подвергаются гидроабразивному воздействию. Для такого рода деталей стойкость материала в условиях гидроабразивного изнашивания при различных углах атаки струи воды и абразива является определяющим фактором при выборе способа поверхностного упрочнения. В данном разделе оценивали износостойкость образцов из стали 12Х18Н9Т до и после упрочнения. Испытывали образцы, полученные в процессе поверхностного упрочнения аморфным бором и железом при разных токах наплавки. Кроме того, анализировали материалы, сформированные в присутствии разных смачивающих компонентов (10 мас. % *Fe*, *Cr*, *Ni*) при одном токе наплавки (23 мА). Оценивали интенсивность и характер изнашивания сплавов в зависимости от режимов наплавки упрочняющих слоев.

Присутствие боридов в поверхностных слоях заготовок из хромоникелевой стали благоприятно отражается на поведении материала в процессе гидроабразивного изнашивания. На рисунке 4.9 приведены результаты испытаний образцов со слоями, полученными в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора и 10 мас. % *Fe* при разных токах наплавки (22, 23 и 24 мА). В качестве эталонного материала использовали образцы из стали 12Х18Н9Т.

С увеличением тока наплавки износостойкость материалов, испытанных при угле атаки 20 градусов, уменьшается. Максимальное значение износостойкости, в 2,2 раза превышающее аналогичный показатель эталонного материала, соответствует слоям, полученным при токе наплавки 22 мА.

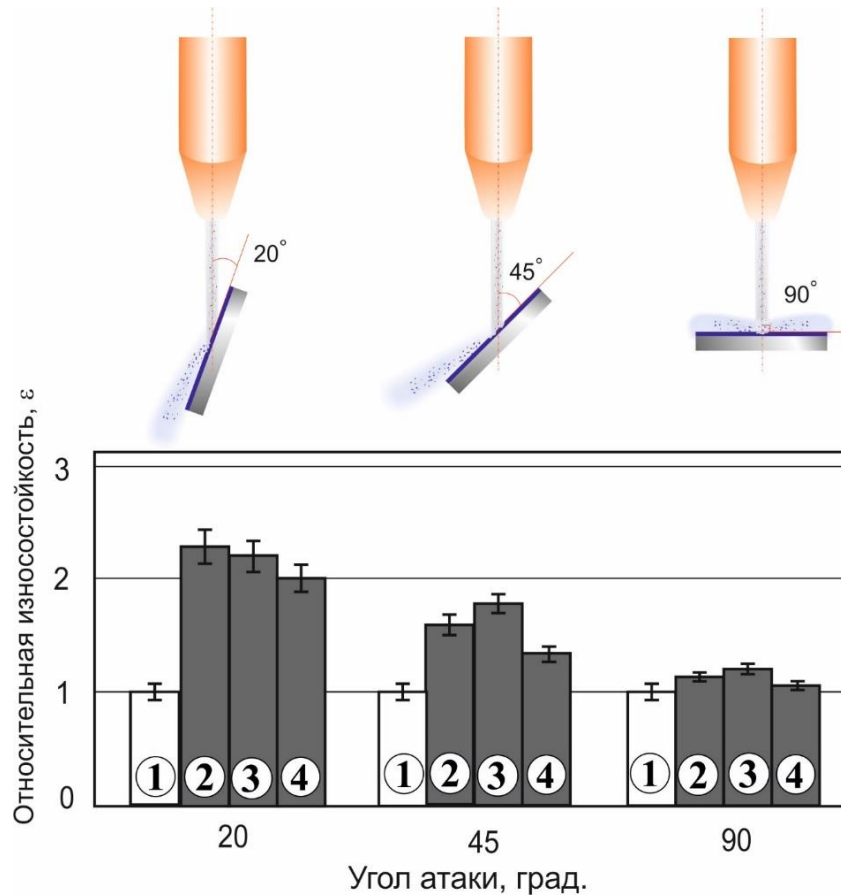


Рисунок 4.9 – Относительная износостойкость материалов в условиях гидроабразивного изнашивания. 1 - эталон; 2 – ВЭЛН, $I = 22$ мА; 3 – ВЭЛН, $I = 23$ мА; 4 – ВЭЛН, $I = 24$ мА. (ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % Fe)

Полученный результат объясняется большой объемной долей (до 95 %) частиц упрочняющей фазы (боридов хрома и боридов железа) в поверхностных слоях. Следует отметить, что увеличение микротвердости материалов приводит к снижению интенсивности изнашивания при скользящем воздействии абразивной струи. Высокопрочные частицы проскальзывают по изнашиваемой поверхности. Значительная доля энергии затрачивается на их отскок. При увеличении угла атаки до 45° интенсивность изнашивания материалов возрастает. По сравнению с эталонными образцами износостойкость наплавленных материалов возрастает в 1,5–1,7

раза. Поверхностный слой, сформированный в процессе наплавки порошковой смеси с током 23 мА, характеризуется относительно слабым повышением износостойкости (примерно на 15 % по сравнению с другими наплавленными слоями). Полученный результат можно объяснить соотношением долей упрочняющей и пластичной фаз. Надежная фиксация высокопрочных частиц пластичной матрицей предотвращает процесс выбивания и выкрашивания упрочняющей фазы при ударном воздействии. При испытаниях с углом атаки 90° зафиксирована максимальная интенсивность изнашивания (рисунок 4.10).

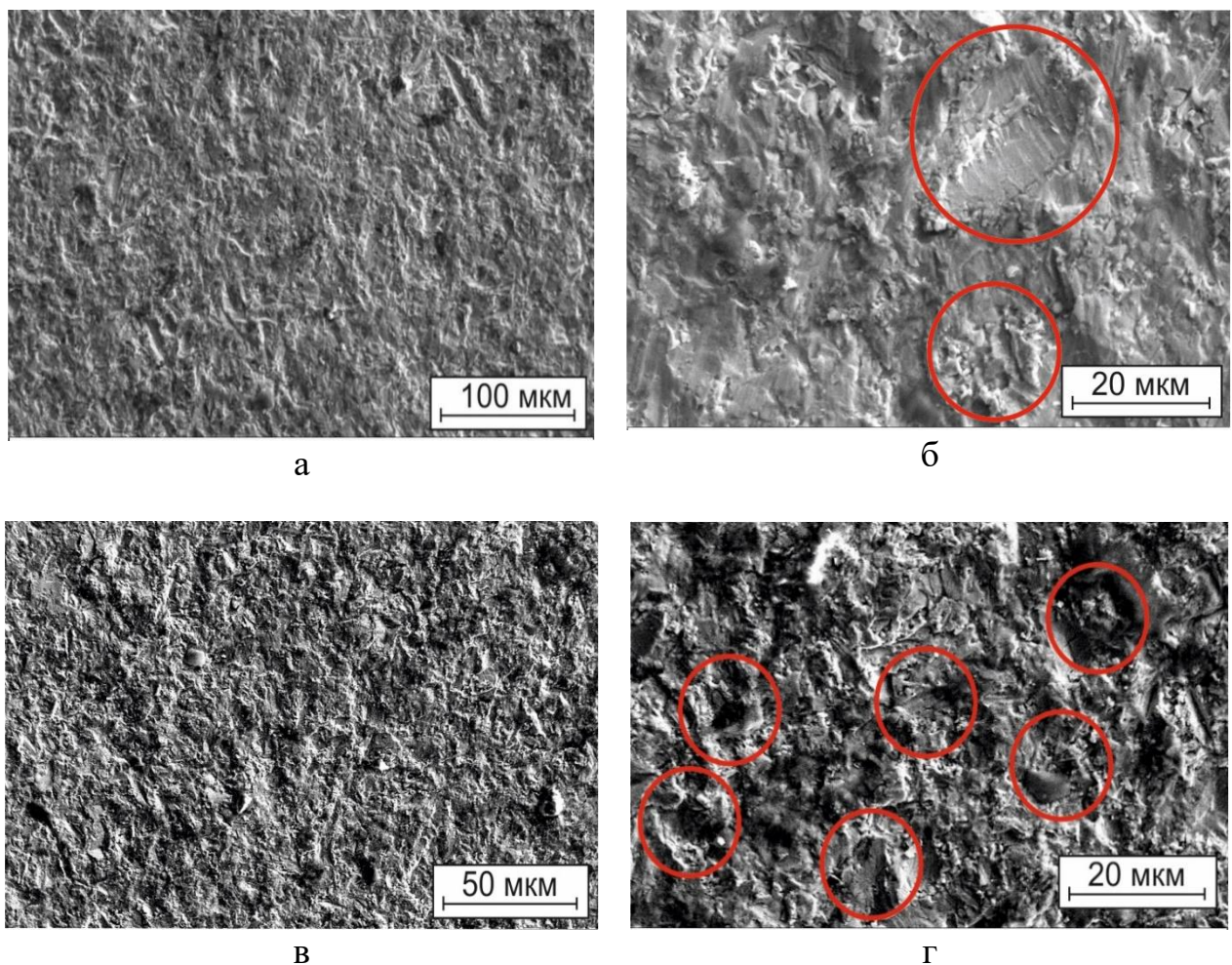


Рисунок 4.10 – РЭМ-изображения изношенных слоев, сформированных наплавкой аморфного бора и железа при токе 23 мА. а, б – угол атаки гидроабразивной среды 45° ; в, г – угол атаки 90° . Красным цветом выделены области выкрашивания боридных частиц

Уровень износостойкости всех образцов близок к стойкости эталонного материала, превышая его лишь в $\sim 1,1$ раза. Объясняется это тем, что при фронтальном воздействии струи воды с частицами абразива, механизм изнашивания имеет более сложный характер: процесс гидроабразивного изнашивания сопровождается явлением кавитации. Максимальной износостойкостью ($\epsilon = 1,1$) при угле атаки 90° обладают слои, сформированные при токе наплавки 23 мА.

На поверхности изношенных образцов наблюдается рельеф, возникший в результате одновременного воздействия струи воды и содержащихся в ней абразивных частиц. О высокой интенсивности разрушения материалов свидетельствуют развитая поверхность изнашивания. При увеличении угла атаки до 90° (рисунок 4.10 в, г) наблюдается увеличение количества и глубины деградированных участков.

Изображения поверхностей образцов после гидроабразивного воздействия, полученные с использованием инструментального микроскопа, приведены на рисунке 4.11. С увеличением угла атаки площадь лунок уменьшается, а глубина их возрастает.

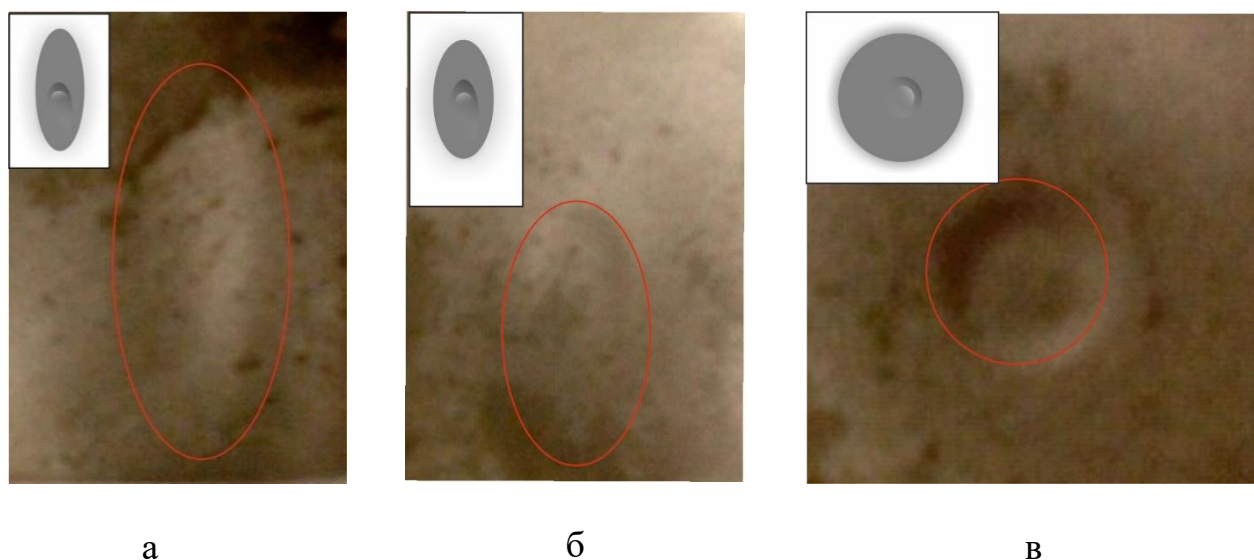


Рисунок 4.11 – Изображения поверхностей образцов после гидроабразивного изнашивания при разных углах атаки. а – 20° , б – 45° , в – 90° .

Снимки получены при пятикратном увеличении

Схемы, поясняющие процесс гидроабразивного изнашивания при различных углах атаки, приведены на рисунке 4.12.

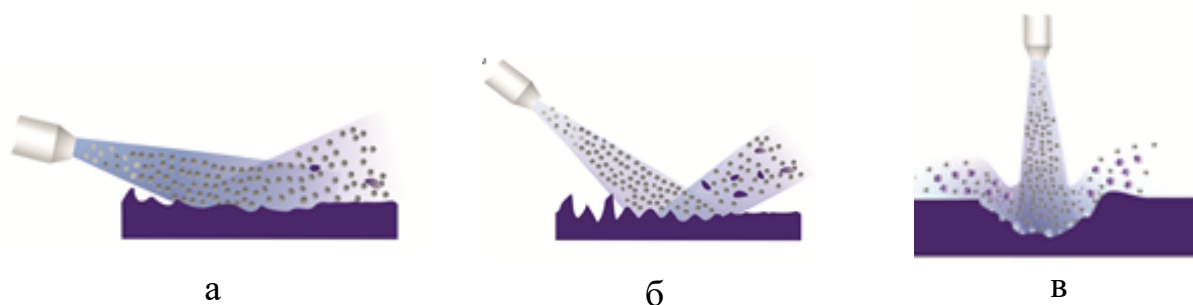


Рисунок 4.12 – Схемы процесса гидроабразивного воздействия на поверхность образцов при разных углах атаки. а – 20° , б – 45° , в – 90°

При малых углах атаки (20°) процесс разрушения определяется касательными напряжениями в зоне взаимодействия струи и образца. Изнашивание является результатом скользящего воздействия абразивных частиц по испытываемой поверхности. Основным механизмом разрушения является микрорезание, а не хрупкий скол поверхности. При скользящем воздействии гидроабразивного потока покрытие с большей твердостью поверхностного слоя является более износостойким [59, 114, 115].

При промежуточных углах атаки (45°) в поверхностном слое материала возникают как касательные, так и нормальные напряжения. Таким образом, реализуются оба механизма разрушения материала (выкрашивание и микрорезание поверхности). В данных условиях с позиции обеспечения высокой износостойкости поверхностных слоев большое значение имеют как сопротивление пластическому деформированию, так и склонность материалов к хрупкому разрушению.

Ударное воздействие гидроабразивного потока на поверхность анализируемых образцов сопровождается проявлением значительных напряжений, способствующих интенсивному упрочнению деформируемых слоев. После исчерпания запаса пластичности в поверхностном слое материала возникают и распространяются усталостные микротрещины. При соединении их друг с другом происходит выкрашивание отдельных блоков поверхностных слоев. Чем выше вязкость материала, тем большее количество ударов абразивных частиц он может

выдержать до исчерпания запаса пластичности и начала процесса разрушения. Высокопрочные частицы, как известно [65, 120], препятствуют движению дислокаций и ограничивают распространение пластической деформации при воздействии абразива.

В диссертационной работе было исследовано влияние смачивающих компонентов на величину износа поверхностно легированных слоев. Для проведения исследований были подготовлены образцы из стали 12X18H9T со слоями, полученными методом ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % *Fe*, *Cr* и *Ni*. Все образцы формировали при токе наплавки 23 мА. В качестве эталона была выбрана аустенитная хромоникелевая сталь 12X18H9T. Результаты испытаний приведены на рисунке 4.13

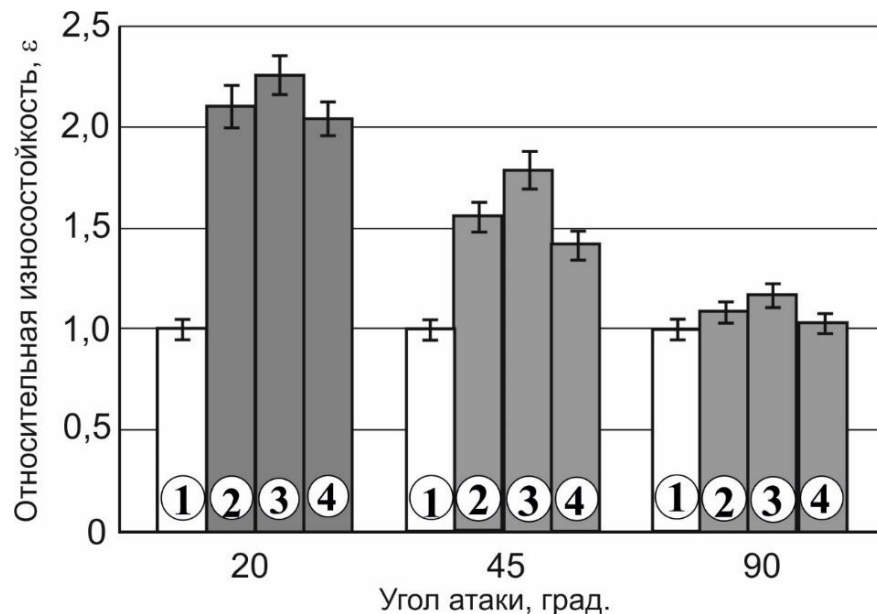


Рисунок 4.13 – Относительная износостойкость эталона (1) и наплавленных слоев, содержащих различные смачивающие компоненты. 2 – 0 мас. % *Fe*; 3 – 10 мас. % *Cr*; 4 – 10 мас. % *Ni*. Гидроабразивное изнашивание; ток наплавки образцов

$$I = 23 \text{ мА}$$

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что максимальными значениями износостойкости при гидроабразивном изнашивании, вне зависимости от угла атаки, характеризуются слои, сформированные при добавлении 10 мас. % хрома. Объясняется это соотношением объемных долей высокопрочных боридов и менее прочной эвтектики. Кроме того, большинство боридов имеет вытянутую форму, что затрудняет выкрашивание их из пластичной матрицы покрытия.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях гидроабразивного изнашивания максимальную износостойкость обеспечивают боридные слои, сформированные по технологии ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % хрома при токе пучка 23 мА. Формирование упрочненных слоев на стальных заготовках целесообразно только в тех случаях, когда угол атаки гидроабразивной струи составляет не более 45 градусов.

4.1.4 Стойкость материалов в условиях газоабразивного изнашивания

Известно, что в ряде случаев изделия из нержавеющей стали в процессе эксплуатации подвергаются воздействию абразивных частиц, находящихся в потоке газа. Значительное влияние на износостойкость материалов в таких условиях оказывают угол атаки газоабразивного потока, скорость абразивных частиц, их размер, форма и твердость. В данном разделе представлены результаты испытаний материалов, сформированных методом ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % Fe , в условиях газоабразивного изнашивания. Испытания проводили на установке типа "центробежный ускоритель" в соответствии ГОСТ 23.201-78. Схема воздействия газоабразивного потока при разных углах атаки на поверхность образцов приведена на рисунке 4.14.

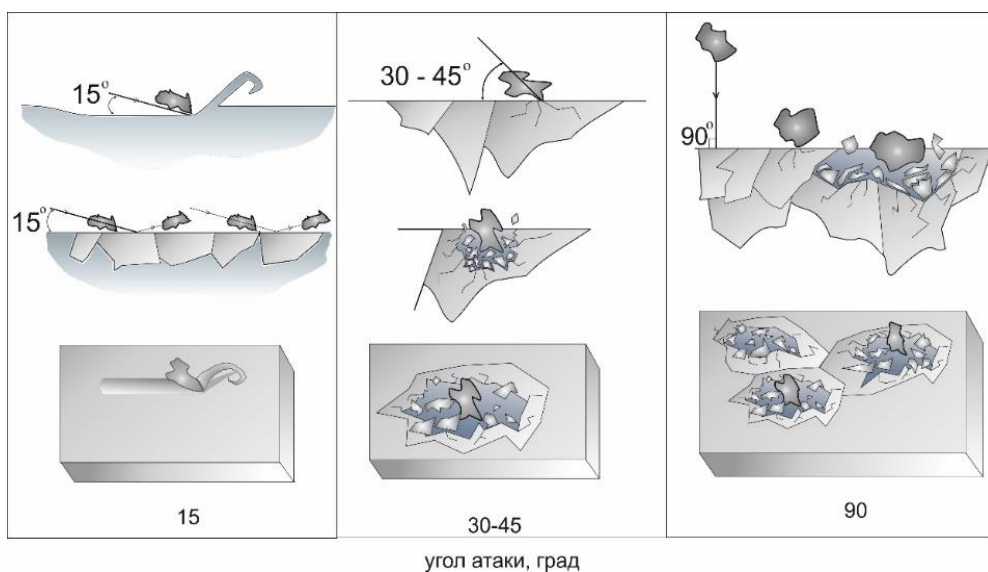


Рисунок 4. 14 – Схема воздействия газоабразивного потока при разных углах атаки на поверхность образцов

В качестве эталона использовали образцы из хромоникелевой аустенитной стали 12X18H9T.

Результаты испытаний, представленные на рисунке 4.15, свидетельствуют о том, что при всех углах атаки максимальной износостойкостью характеризуются образцы со слоями, наплавленными при токе пучка 22 мА.

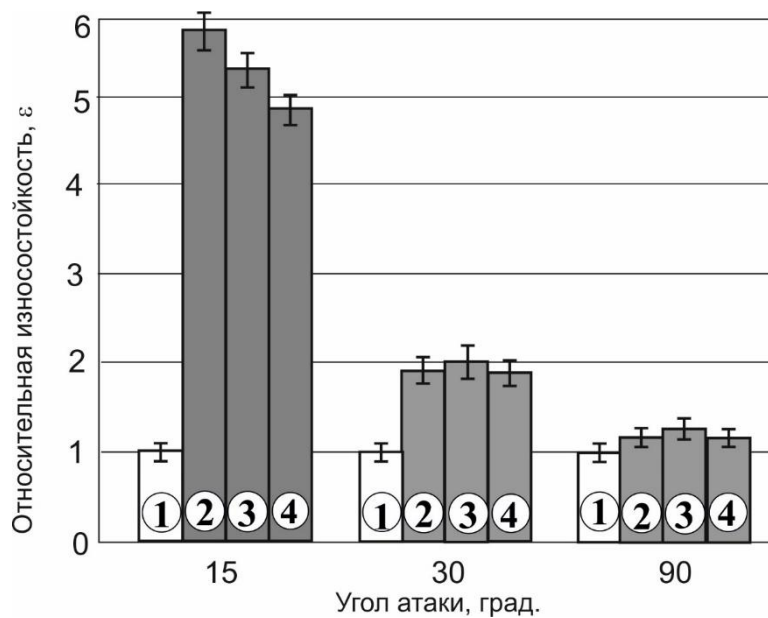


Рисунок 4.15 – Относительная износостойкость эталона и слоев, полученных методом ВЭЛН аморфного бора и 10 мас. % Fe при разных токах наплавки. 1 – эталон; 2 – ВЭЛН, 22 мА; 3 – ВЭЛН, 23 мА; 4 – ВЭЛН, 24 мА.

Газоабразивное изнашивание

На уровень износостойкости материалов существенное влияние оказывает угол атаки газоабразивного потока. Так, при угле атаки 15° образцы с покрытиями, наплавленными при токе 22 мА, характеризуются износостойкостью, уровень которой в 6 раз выше по сравнению с эталонным материалом. Топография изношенных поверхностей эталонного и модифицированных образцов, полученных при разных токах наплавки, отражена на рисунке 4.16.

Увеличение угла атаки до 30° сопровождается снижением износостойкости материалов. Стойкость образцов, наплавленных при токе пучка 22 мА, всего лишь в 2 раза выше по сравнению с эталоном. При испытаниях на угле атаки 90°

износостойкость образцов с покрытиями на 10 % выше по сравнению с неупрочненной сталью 12Х18Н9Т.

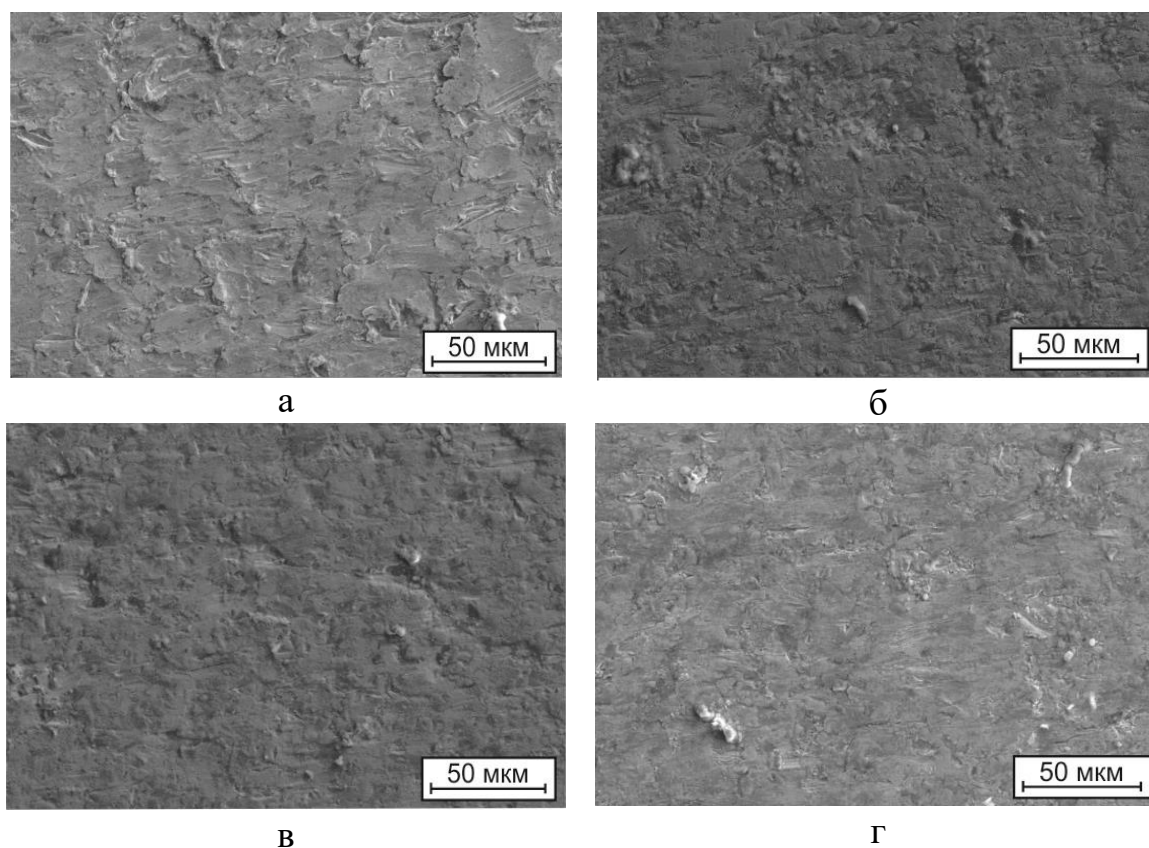


Рисунок 4.16 – Поверхности образцов, изношенных при угле атаки газоабразивного потока 15° . а – эталон; б – ВЭЛН, $I = 22$ мА; в – ВЭЛН, $I = 23$ мА; г – ВЭЛН, $I = 24$ мА

Различный характер изнашивания поверхностных слоев на разных углах атаки связан с изменением механизма разрушения. Характер разрушения, проявляющийся при газоабразивном изнашивании материалов, соответствует процессам, имеющим место при гидроабразивном воздействии. Чем выше пластичность и вязкость материала, тем большее количество микроударов абразивных частиц он может выдержать до исчерпания своего ресурса и начала процесса разрушения поверхности.

При скользящих ударах абразивных частиц (угол атаки 15°) о поверхность материала существенного наклепа поверхностного слоя не происходит (рисунок 4.17 а).

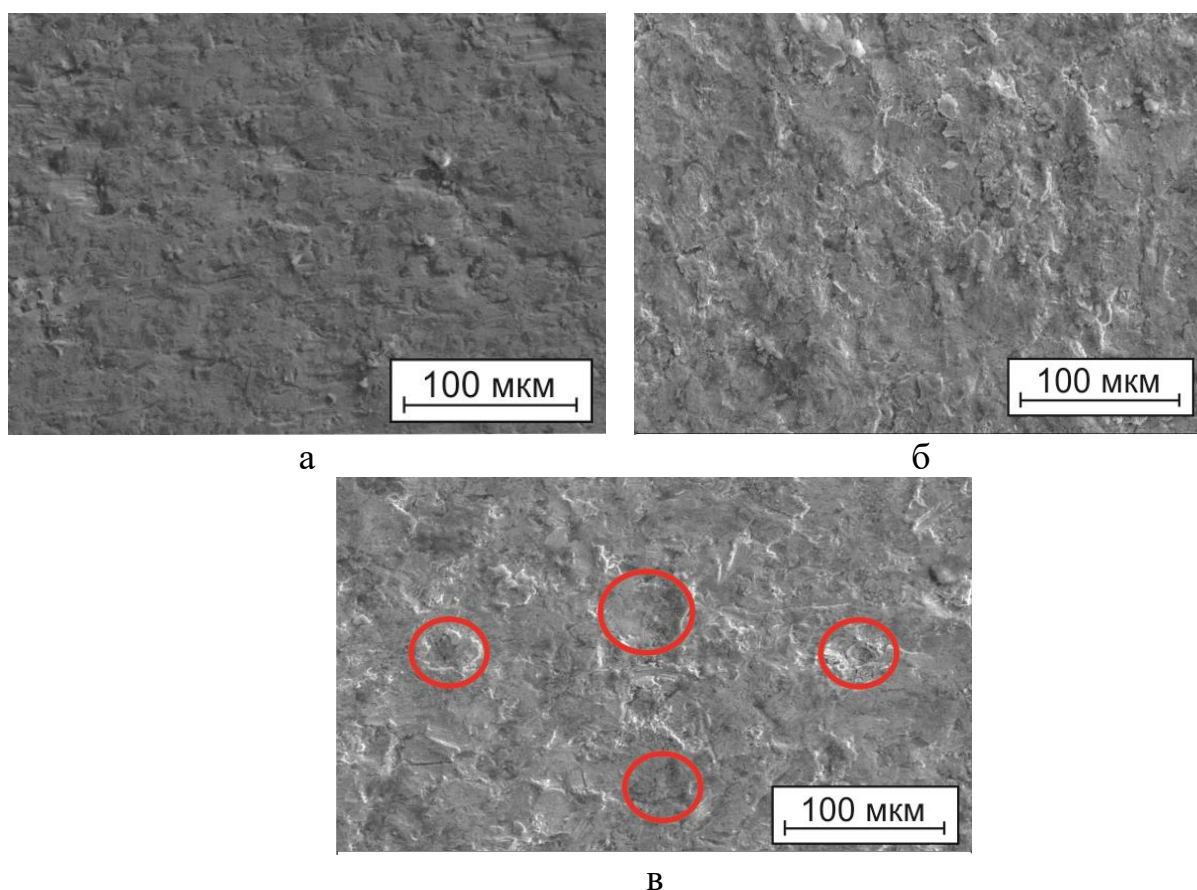


Рисунок 4.17 – Поверхности износа материалов, полученных методом ВЭЛН при токе наплавки 23 мА, после испытаний на газоабразивное изнашивание при различных углах атаки. а – 15° , б – 30° , в – 90°

Основной механизм разрушения поверхности в этом случае связан с микрорезанием материала. Следует отметить, что при угле атаки 15° поверхностный слой в меньшей степени подвержен износу. При средних углах атаки (30°) в поверхностных слоях материала в значительной степени проявляются как касательные, так и нормальные напряжения. В таких условиях внешнего воздействия для обеспечения высокой износостойкости большое значение имеют сопротивление пластической деформации и склонность материалов к хрупкому разрушению.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что модифицирование поверхности стали 12Х18Н9Т позволяет значительно повысить ее стойкость в условиях газоабразивного изнашивания в тех случаях, когда угол атаки абразива не превышает 15° .

На основании проведенных триботехнических исследований можно сделать вывод о том, что наиболее высокий уровень износостойкости поверхностно легированных материалов при воздействии закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива, а также в условиях гидро- и газоабразивного изнашивания обеспечивает режим, основанный на электронно-лучевой наплавке смеси $B - 10 \text{ мас.}\% Cr$ при токе пучка электронов 23 мА. Стойкость наплавленных материалов при трении о закрепленные и нежестко закрепленные частицы абразива возросла в 5–6 раз. По сравнению со сталью 12Х18Н9Т износостойкость полученных в работе сплавов в условиях газо- и гидроабразивного воздействия при малых углах атаки (15, 20 градусов) увеличилась в 6 и 2 раза соответственно. Высокий комплекс триботехнических свойств наплавленных материалов обусловлен характерными особенностями их строения. Максимальными значениями износостойкости характеризуются поверхностные слои, содержащие кристаллы боридов хрома Cr_2B и сложные бориды $(Fe, Cr)_2B$, распределенные в окружающей их пластичной матрице из твердого раствора.

4.2 Ударная вязкость поверхностно-упрочненной хромоникелевой аустенитной стали

Одним из видов механических испытаний, позволяющих оценить поведение металлических материалов в условиях динамического нагружения, а также выявить характер их разрушения, является испытание на ударный изгиб. В данной работе этот метод был использован для оценки стойкости хромоникелевой аустенитной стали 12Х18Н9Т, модифицированной путем наплавки порошковых композиций «аморфный бор – без смачивающего или со смачивающим компонентом (железом)». С целью снижения влияния основного материала в работе использовали образцы с V-образными концентраторами, в которых соотношение основной металл – наплавленный слой составляло 1:1. Результаты динамических испытаний материалов приведены в таблице 4.1

Таблица 4.1 – Ударная вязкость поверхностно легированных материалов и эталона (неупрочненная сталь 12X18H9T)

Режимы наплавки		KCV , Дж/см ²
Состав наплавочной смеси, мас. %	I , мА	
Основной металл (сталь 12X18H9T)	–	250
40 B – 0 Fe – 60 MgF ₂	23	200
40 B – 10 Fe – 50 MgF ₂	22	103
40 B – 10 Fe – 50 MgF ₂	23	121
40 B – 10 Fe – 50 MgF ₂	24	127

Ударную вязкость исходной хромоникелевой аустенитной стали 12X18H9T сравнивали с вязкостью композиции «основной материал (сталь 12X18H9T) – модифицированный слой (B – Fe)». Работа разрушения основного материала при динамическом нагружении составляет 250 Дж/см². Электронно-лучевая наплавка приводит к снижению ударной вязкости материала. Такой характер поведения сплавов объясняется наличием в модифицированных слоях высокопрочных боридов Cr_2B и $(Fe, Cr)_2B$, энергоемкость процесса разрушения которых мала по сравнению с основным металлом.

Наибольшее значение ударной вязкости характерно для поверхностных слоев, сформированных без добавления смачивающего компонента. Уровень ударной вязкости в этом случае достигает 200 Дж/см². Введение смачивающего компонента, роль которого выполняет порошок железа, оказывает негативное влияние на ударную вязкость, понижая ее до 121 Дж/см². Смачивание наплавляемой порошковой смеси сдерживает интенсивное распыление аморфного бора в процессе электронно-лучевого воздействия, увеличивая его концентрацию в наплавленном слое. Увеличение объемной доли высокопрочных, хрупких частиц, даже в небольшом объеме материала, приводит к интенсивному снижению ударной вязкости композиции в целом. Изменение технологических параметров вневакуумной электронно-лучевой наплавки соответствующим образом отражается на уровне ударной вязкости исследуемых материалов. Наиболее высокий показатель стойкости в условиях

динамического нагружения был зафиксирован для слоев, наплавленных по режиму: $I = 24$ мА, $H = 90$ мм, $V = 10$ мм/с. Ударная вязкость полученного таким образом материала достигает 127 Дж/см². Обусловлено это увеличением доли вязкой составляющей модифицированного слоя за счет разбавления наплавленного слоя основным материалом.

На рисунках 4.18 представлены результаты фрактографических исследований изломов динамически нагруженных образцов, полученных без смачивающего компонента.

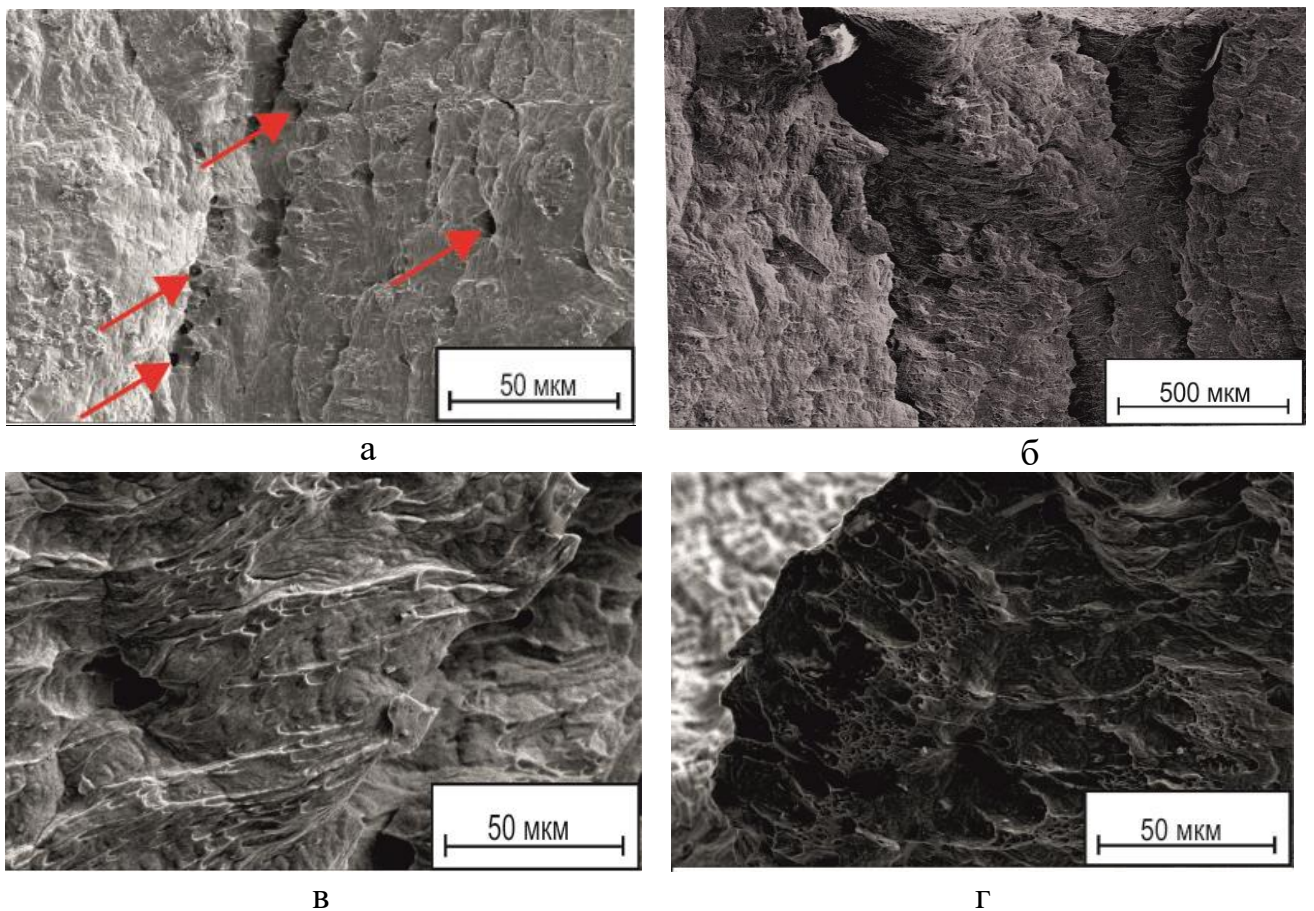


Рисунок 4.18 – Фрактограммы изломов поверхностно легированных слоев (без смачивающего компонента). Стрелками указаны поры, возникшие при наплавке

Отсутствие смачивающего компонента в составе наплавляемой порошковой смеси является причиной высокой энергоемкости процесса разрушения композиции «основной материал – модифицированный слой». Поверхность разрушения характеризуется «чашечной» морфологией (рисунок 4.18 б–г) [121, 122]. Микрообъемы аустенитной матрицы разрушаются с образованием мелких ямок, слияние

которых происходит в процессе разрушения. Анализ полученных результатов свидетельствует о вязком характере разрушения исследуемых материалов. Фрактографические исследования позволяют выявить на изломах наплавленных образцов отдельные поры (см. рисунок 4.18 а, обозначены стрелками). Плоские участки, присутствующие на фрактограммах, свидетельствуют о высокой хрупкости боридных фаз. Особенности строения изломов позволяют сделать вывод о прочном соединении высокопрочных кристаллов с аустенитной матрицей. Следует отметить, что разрушение поверхностных слоев, наплавленных при токе пучка 22 мА, сопровождается образованием трещин, приводящих к расслоению материала. Дефекты такого рода располагаются в зонах с высокой плотностью боридов.

На рисунках 4.19–4.20 представлены результаты фрактографических исследований изломов динамически нагруженных образцов, полученных в присутствии железа как смачивающего компонента при токе наплавки 22 и 23 мА.

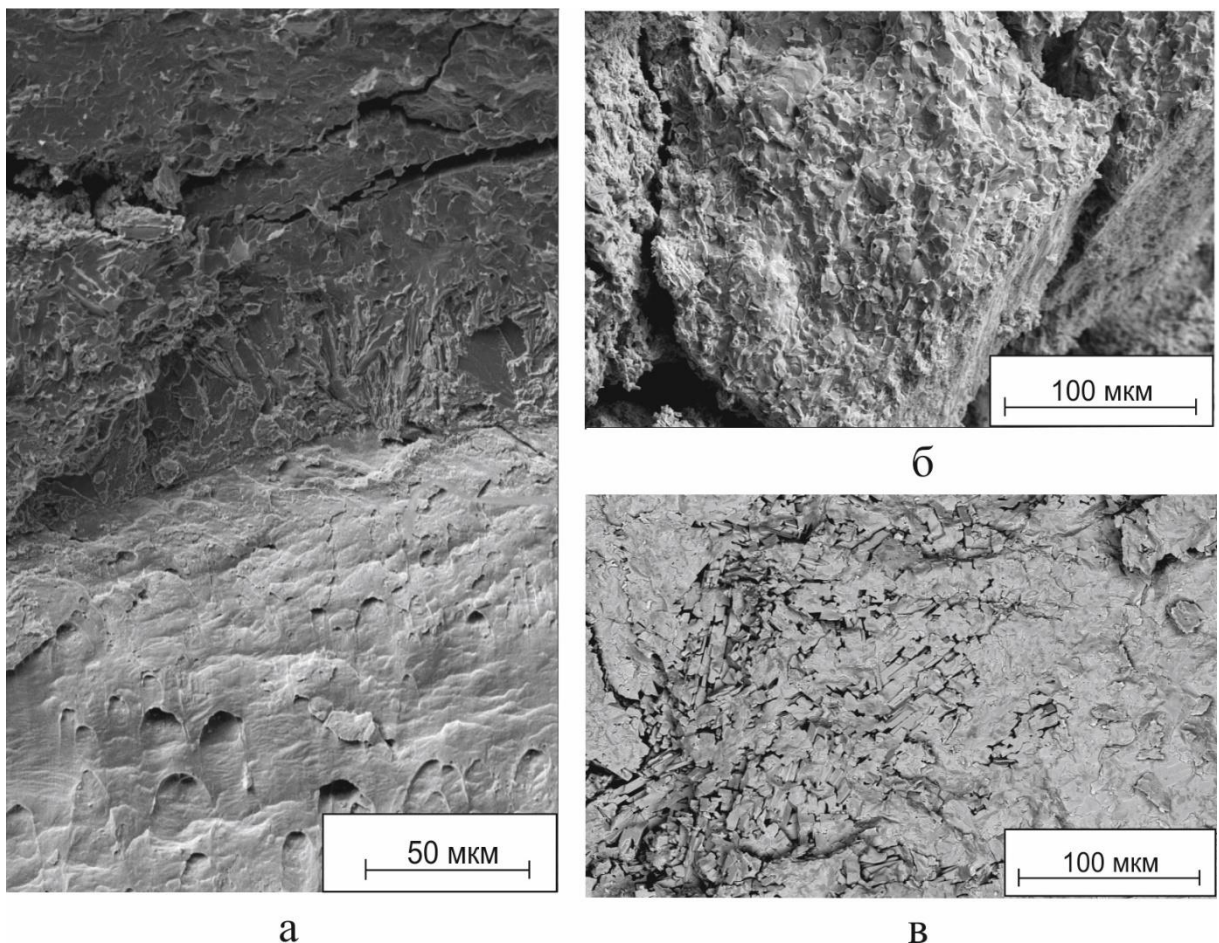


Рисунок 4.19 – Фрактограммы изломов поверхностных слоев, модифицированных методом ВЭЛО. Наплавка в присутствии железа при $I = 22$ мА

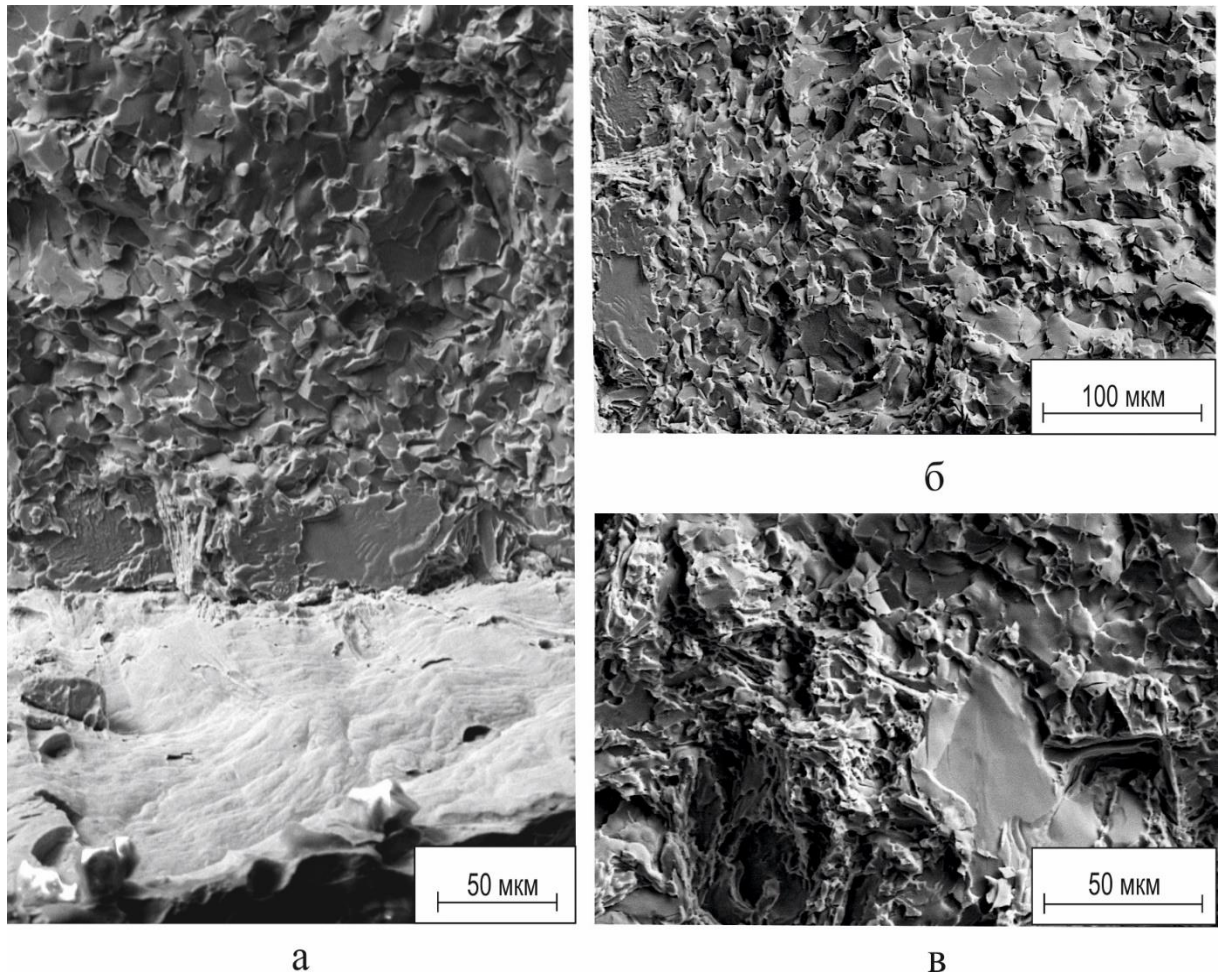


Рисунок 4.20 – Фрактограммы изломов поверхностных слоев, модифицированных методом ВЭЛО. Наплавка в присутствии железа при $I = 23$ мА

Объясняется это высоким уровнем внутренних напряжений в наплавленном слое и малой долей вязкой составляющей в межборидном пространстве. При увеличении тока наплавки до 23 мА расслоения материала не наблюдается.

На рисунках 4.21 представлены результаты фрактографических исследований изломов динамически нагруженных образцов, полученных в присутствии железа как смачивающего компонента при токе наплавки 24 мА. Наблюдается образование вертикальных трещин. Их происхождение обусловлено высоким уровнем внутренних напряжений в зонах сопряжения наплавленных слоев и основного металла. Вязкое разрушение сплавов сопровождается пластической деформацией, формированием микропустот, их ростом и слиянием.

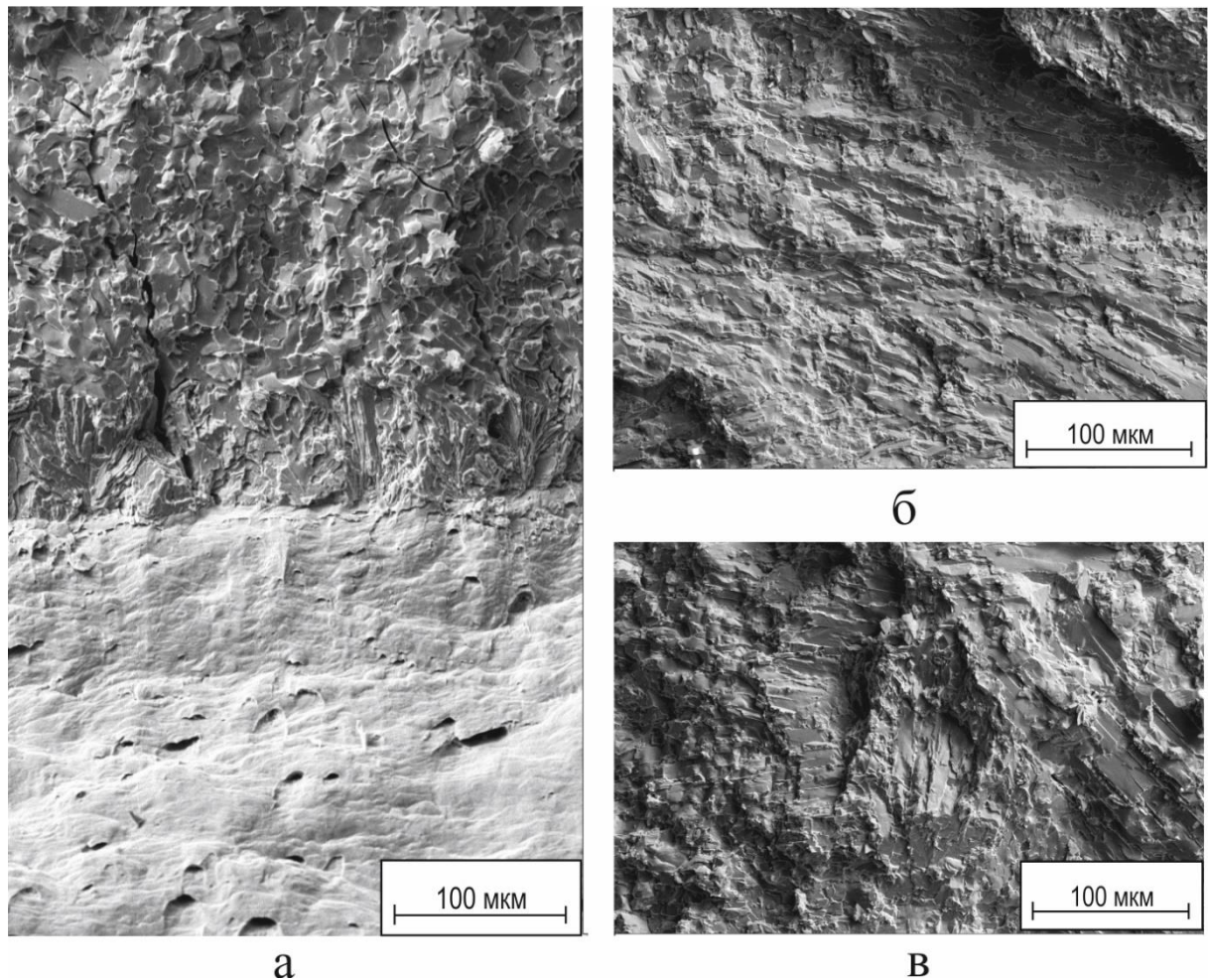


Рисунок 4.21 – Фрактограммы изломов поверхностных слоев, модифицированных методом ВЭЛО. Наплавка в присутствии железа, $I = 24$ мА

Для поверхности разрушения основного материала характерно ямочное строение излома (см. рисунок 4.18–4.21, а). Практически на всех изломах, формируемых при разрушении слоев, полученных наплавкой порошковых смесей, содержащих смачивающие компоненты, зафиксированы признаки транскристаллитного разрушения (см. рисунки 4.18–4.21 б, в).

Таким образом, боридные слои, прочно связанные с основным металлом, способствуют его охрупчиванию. Ударная вязкость стали 12Х18Н9Т с боридными слоями в два раза ниже по сравнению с исходным неупрочненным состоянием.

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка высокопрочных слоев на поверхности образцов из хромоникелевой стали сопровождается охрупчиванием материалов. По сравнению со сталью 12Х18Н9Т уровень ударной вязкости

поверхностно упрочненных материалов в 2 раза ниже. В процессе динамических испытаний расслоения в зонах сопряжения модифицированных слоев с основным металлом не происходит, что свидетельствует о высоких значениях адгезионных свойств наплавленных материалов.

4.3 Коррозионная стойкость поверхностно легированных слоев, полученных по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей $B - Me (Cr, Fe, Ni)$

Коррозионная стойкость материалов является одним из основных показателей качества изделий, эксплуатирующихся в условиях воздействия агрессивных сред [12, 36]. Проведение коррозионных испытаний позволяет установить возможность эксплуатации материалов в окислительной среде, потенциальный срок службы изделий и периодичность их замены. Учитывая эти обстоятельства, в диссертационной работе особое внимание уделяли оценке показателей коррозионной стойкости модифицированных борсодержащих слоев, сформированных на заготовках из хромоникелевой аустенитной стали 12Х18Н9Т.

Один из подходов к проблеме оценки стойкости анализируемых в работе материалов был основан на использовании метода электрохимического окисления в ингибированной серной кислоте, применяемый для определения склонности хромоникелевых сталей к межкристаллитной коррозии (МКК) [123–128]. Для количественной оценки использовали простой и надежный весовой метод, основанный на измерении массы образцов в процессе испытания. Коррозионную стойкость поверхностно легированных слоев оценивали в кипящем растворе азотной кислоты. Выбор агрессивной среды объясняется методиками, рекомендованными ГОСТ 6032-2017 для изучения хромоникелевых сталей. Во втором разделе диссертационной работы приведено подробное описание используемых в настоящем разделе методик.

4.3.1 Оценка коррозионной стойкости материалов (качественный метод)

В настоящем разделе представлены результаты исследований влияния тока наплавки, а также типа и количества смачивающего компонента на стойкость к окислению борсодержащих слоев, наплавленных на заготовки из хромоникелевой стали. Кроме того, был установлен вид коррозии и описан механизм развития окислительных процессов.

Хромоникелевые стали характеризуются высокой стойкостью к общей коррозии. Однако, при высоких температурах (более 500 °С) или низких значениях pH коррозионной среды некоторые из материалов могут подвергаться локальному коррозионному разрушению, в частности, межкристаллитной коррозии (МКК) [129, 130]. Склонность к МКК может проявляться как в процессе эксплуатации изделий, так и в результате сварочного нагрева при изготовлении оборудования. По этой причине контроль склонности материалов к МКК представляет собой актуальную задачу [131–134].

В представленной работе был использован метод анодного травления в ингибированной серной кислоте, позволяющий в ускоренном режиме оценивать особенности проявления коррозионного процесса и склонность стали к МКК. Метод анодного травления применяют для контроля изделий, изготовленных из хромоникелевой стали. Следовательно, он пригоден для оценки коррозионной стойкости борсодержащих слоев, сформированных на заготовках из стали 12Х18Н9Т. Полученные методом ВЭЛН материалы отличаются типом смачивающих компонентов (Fe , Ni , Cr), их содержанием (5–30 мас. %), а также током наплавки (22–24 мА). В качестве эталонного материала была выбрана сталь 12Х18Н9Т.

Материал исследуемого образца вырезали из модифицированного слоя. Исследовали пластины толщиной 1 мм с одинаковой площадью поверхности. Для оценки процессов коррозии, развивающихся на границах раздела покрытие / сталь 12Х18Н9Т, вырезали образцы, сочетающие металл основы и модифицированный электронным лучом слой. Относительную коррозионную стойкость определяли с учетом результатов взвешивания анализируемых образцов до и после анодного

травления. В каждом случае исследовали по 5 контрольных образцов и образцов, вырезанных из упрочненного материала.

Для выяснения особенностей поведения материалов при межкристаллитной коррозии изучали отдельно катодные и анодные процессы. В процессе коррозионного воздействия возможны две катодные реакции: восстановление катионов водорода и восстановление молекулярного кислорода. Согласно работам [131, 132, 135], в кислой среде ($pH = 0,5$) при $25\text{ }^\circ\text{C}$ стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы E_{H^+/H_2} равен нулю, а системы $E_{O_2/H_2O} = +1,229\text{ В}$. С учетом кислотности рабочего раствора ($pH = 0,5$) равновесные электродные потенциалы реакций восстановления катионов водорода, соответственно, принимают более положительные значения: $E_{H^+/H_2} = -0,047\text{ В}$ и $E_{O_2/H_2O} = +1,153\text{ В}$. Потенциал хромоникелевой стали в данной среде равен $-0,2\text{ В}$ [136–139], поэтому в катодном процессе могут принимать участие обе реакции:



Благодаря присутствию в рабочем растворе окислителя с достаточно положительным равновесным потенциалом (молекулярного кислорода), окислительно-восстановительный потенциал раствора имеет значение $+0,640\text{ В}$, которое выше потенциала пассивации хромоникелевой стали в данных условиях.

При анодном травлении могут иметь место следующие реакции окисления, т.к. они происходят в условиях предельного тока:



Обычно при низких плотностях тока электрохимической реактивации, реакция (4.7) не идет, а при высоких (в данной работе 6500 А/м^2) – процесс протекает в сопровождении реакции по выделению кислорода. Следует отметить, что

выделившийся молекулярный кислород принимает участие в коррозии, приводящей к активному окислению исследуемого материала [139–142].

Один из этапов исследований был связан с определением влияния тока наплавки на коррозионную стойкость модифицированных слоев. Изучали материалы, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка аморфного бора и 10 мас. % железа при токе пучка от 22 до 24 мА. Анодное травление проводили в серной кислоте в течение 1 и 5 минут.

Изображение поверхности образца (наплавка аморфного бора и 10 мас. % Fe , $I = 23$ мА) после коррозионного воздействия в течение 1 минуты представлено на рисунке 4.22.

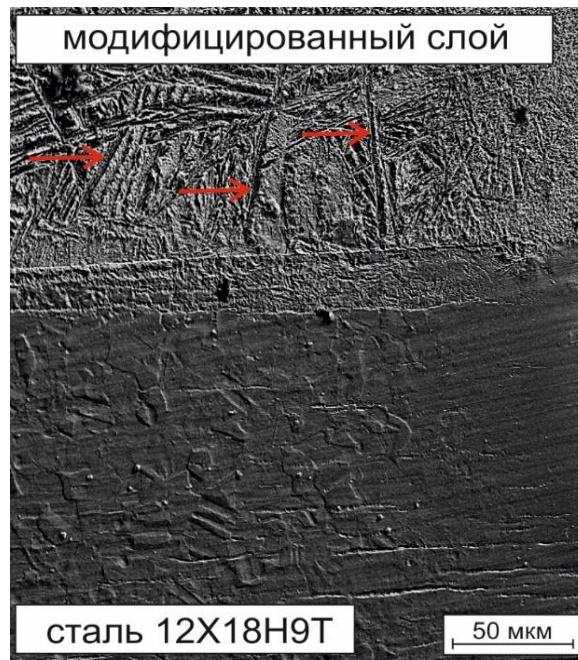


Рисунок 4.22 – Поперечное сечение образца, полученного при наплавке аморфного бора и 10 мас. % Fe , $I = 23$ мА, после анодной реактивации в течение 1 минуты в ингибированной серной кислоте.

Стрелками указаны кристаллы боридов

Стрелками указаны кристаллы боридов, возникших в модифицированном слое. Результат проявления межкристаллитной коррозии в стали 12X18H9T представлен на рисунке 4.23.

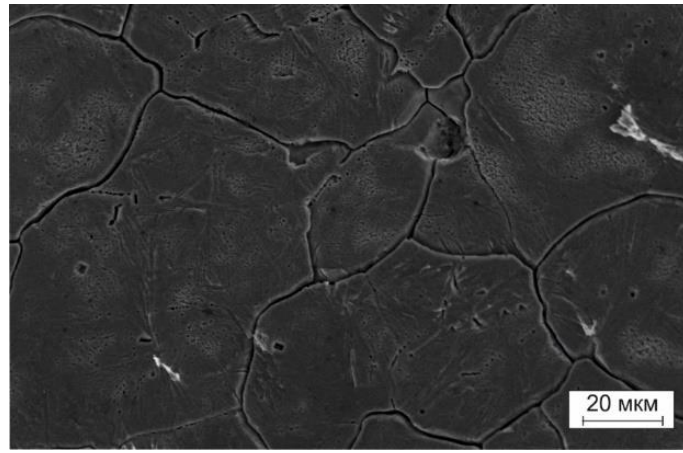


Рисунок 4.23 – Межкристаллитная коррозия основного материала после анодной реактивации в течение 1 минуты в ингибированной серной кислоте

На рисунке 4.24 представлена поверхность анализируемого образца после пятиминутного коррозионного воздействия.

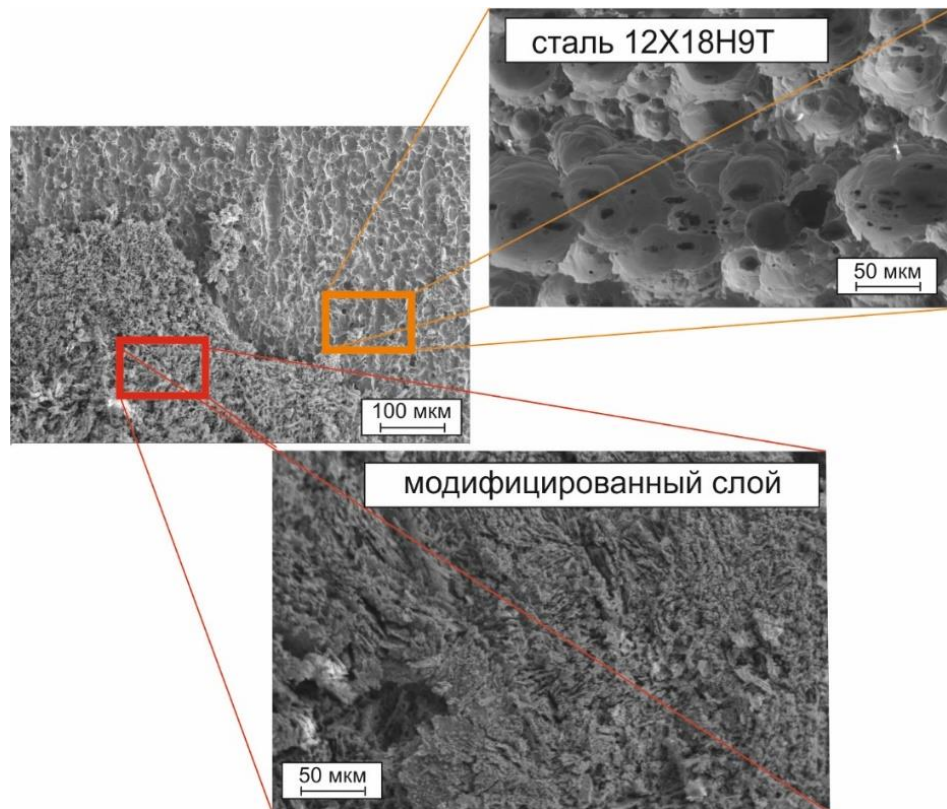
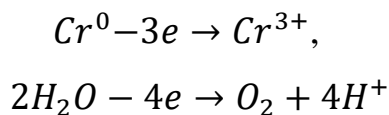


Рисунок 4.24 – Поверхность наплавленных образцов (аморфный бор + 10 мас. % Fe , $I = 23$ мА) после анодной реактивации 5 течение минут в ингибированной серной кислоте

В пределах модифицированного слоя наблюдается активное вытравливание межборидных областей. Отмеченное явление объясняется более низкой коррозионной стойкостью микрообъемов, заполненных эвтектическими построениями (высокодисперсными боридами хрома Cr_2B и сложными боридами железа $(Fe, Cr)_2B$, распределенными в аустенитной матрице). Снижение коррозионной стойкости обусловлено увеличением протяженности межфазных границ и снижением количества хрома в межборидном пространстве [143]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что коррозия в модифицированном слое также имеет межкристаллитный характер.

В условиях коррозионного воздействия на поверхности образцов одновременно развиваются две реакции (4.4 и 4.7):



Результатом растворения хрома (4.4) и выделения кислорода (4.7) является образование ямок травления (рисунок 4.24). При этом происходит активное растворение материала основы и межборидных промежутков. Хром является более реакционноспособным, поскольку его электродный потенциал $E_0 (Cr^0/Cr^{3+})$, составляющий -0,74 В, ниже по сравнению с никелем (-0,25 В) и железом (-0,44 В).

В межборидном пространстве активнее идет процесс, описывающийся реакцией (4.4). Связано это с тем, что находящиеся в нем бориды хрома имеют более положительный электрохимический потенциал (+1,5 В) [134, 135, 144] по сравнению с аустенитной матрицей (-0,2 В). Материал матрицы активно окисляется и происходит выщелачивание пластичной компоненты (рисунок 4.25). При этом более мелкие бориды, входящие в состав эвтектики, выпадают в раствор электролита.

Известно, что на образцах из железохромистых сталей [129, 145, 146] при содержании хрома меньше 12 мас. % процесс пассивации является неустойчивым. При недостатке в поверхностном слое хрома не образуется сплошной пассивирующий слой Cr_2O_3 . Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что в межборидном пространстве имеются участки, где количество хрома составляет 10 мас. %. Такое содержание элемента объясняет низкую коррозионную стойкость

указанных микрообъемов. Условия эксперимента, реализованные в диссертационной работе, приводили к интенсивной коррозии материалов. Высокая плотность тока (6500 A/m^2) обеспечивает быстрое анодное окисление.

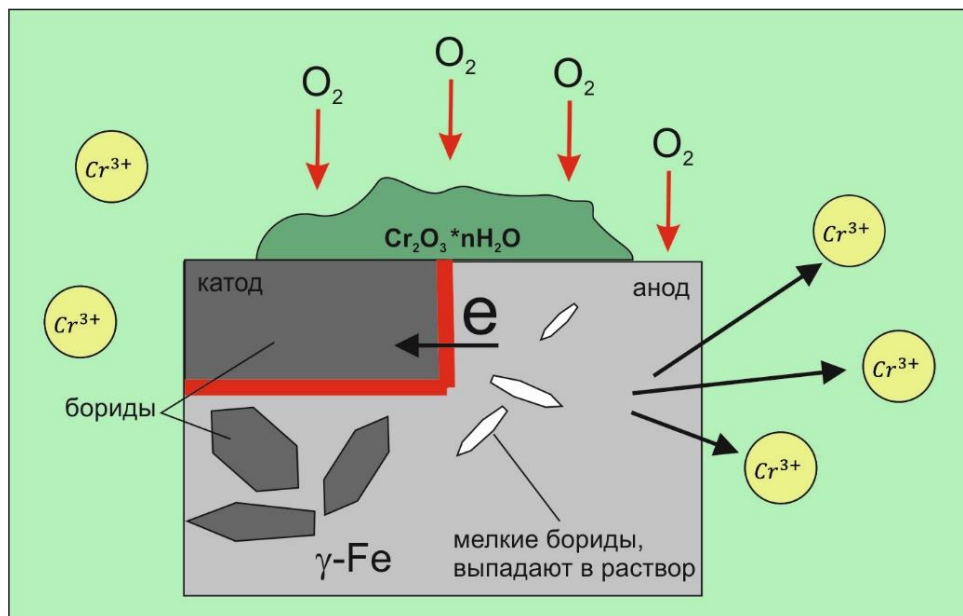


Рисунок 4.25 – Схема развития процесса коррозии при испытаниях поверхностно легированного материала в ингибированной серной кислоте

Скорость коррозии образцов в данных условиях достигает ~ 3 г/день. Формирования пленки оксидов $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, обеспечивающей увеличение электрохимического потенциала и переход материала в пассивное состояние, вероятно, не происходило [56, 57, 136, 137]. Кроме того, возможно проявление процесса перепассивации, т.е. перехода хрома в более высокую степень окисления и образование бихромата [147–149].

Максимальным значением ($K = 1,31$) обладает поверхностно легированный сплав, полученный при наплавке с током 23 мА, что на 30 % выше по сравнению с эталонным материалом (сталь 12Х18Н9Т). Повышение коррозионной стойкости наплавленных слоев обусловлено присутствием в модифицированном слое боридов хрома и легированных боридов железа, имеющих высокую химическую стойкость [150, 151]. Незначительное снижение относительной коррозионной стойкости наблюдается при наплавке с током 22 мА ($K = 1,29$). Снижение коррозионной стойкости, имеющее место при повышении тока пучка до 24 мА ($K = 1,23$), связано

разбавлением ванны расплава материалом подложки и уменьшением доли боридов в модифицированном слое.

На рисунке 4.26 представлены значения коррозионной стойкости образцов, наплавленных при различных значениях тока в присутствии в качестве смачивающего компонента железа.

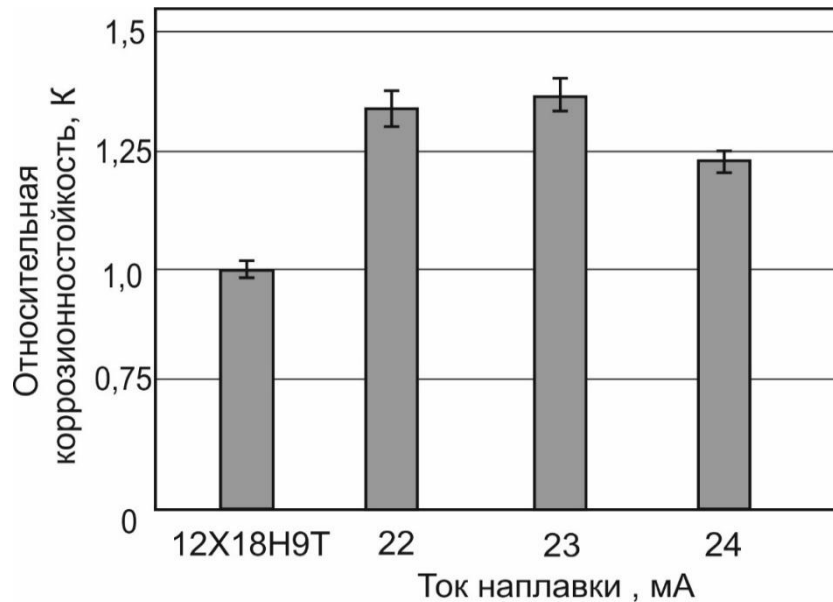


Рисунок 4.26 – Относительная коррозионная стойкость стали 12X18H9T и образцов, полученных при наплавке аморфного бора и железа 10 мас. % с различными токами пучка электронов

Процесс коррозии в поверхностно легированной стали может быть описан следующим образом. Структура образцов с боридами представляется как сложная гетерофазная система. Таким образом, в присутствии электролита вдоль границ раздела фаз возникает множество микрогальванопар. Анодными участками являются зоны с наименьшим потенциалом (межборидные пространства). Функцию катодов могут выполнять бориды металла. Скорость анодного растворения определяется разностью потенциалов и соотношением площадей поверхностей фаз, формирующих гальванопары.

Одна из экспериментальных серий по определению коррозионной стойкости материалов была связана с изучением образцов, наплавленных с использованием

разных смачивающих компонентов (10 мас. % *Fe*, *Cr*, *Ni*) при одном токе наплавки (23 мА).

Установлено, что образцы, полученные с использованием в качестве смачивающего компонента хрома, обладают стойкостью к окислению в 1,75 раза выше, чем эталонный материал (сталь 12Х18Н9Т). Стойкость материалов, модифицированных никелем, по сравнению с эталоном выше в 1,4 раза. Увеличение количества хрома и никеля в модифицированных слоях подтверждается рентгенофазовым анализом, представленном в разделе по структурным исследованиям.

Результаты анализа коррозионной стойкости представлены на рисунке 4.27.

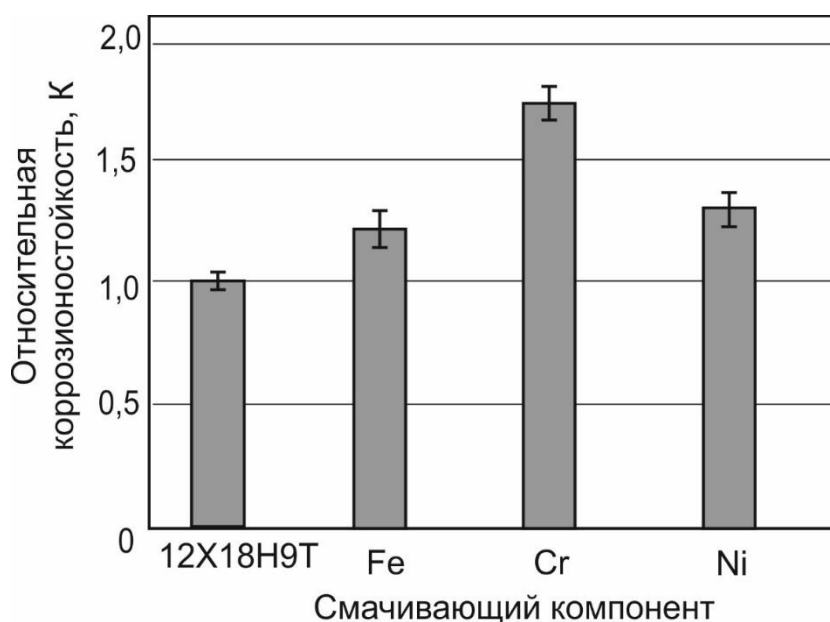


Рисунок 4. 27 – Относительная коррозионная стойкость стали 12Х18Н9Т и образцов, полученных при наплавке аморфного бора и 10 мас. % смачивающих компонентов (*Fe*, *Cr*, *Ni*)

Возрастание коррозионной стойкости анализируемых материалов объясняется благоприятным влиянием хрома и никеля, а также формированием в поверхностных слоях химически стойких боридов хрома и железа. Особенности строения поверхности образцов после коррозионных испытаний анализировали, используя метод растровой электронной микроскопии.

Полученные снимки отображают характер воздействия серной кислоты на наплавленные электронным лучом материалы. Одна из характерных особенностей,

зафиксированных методом растровой электронной микроскопии, заключается в вытравливании межборидного пространства (рисунок 4.28).

Одна из причин коррозионной стойкости слоев, модифицированных хромом, связана с морфологией возникших в процессе наплавки боридов хрома Cr_2B . Предполагается, что вытянутые бориды в меньшей степени способствуют развитию коррозионных процессов в сплаве.

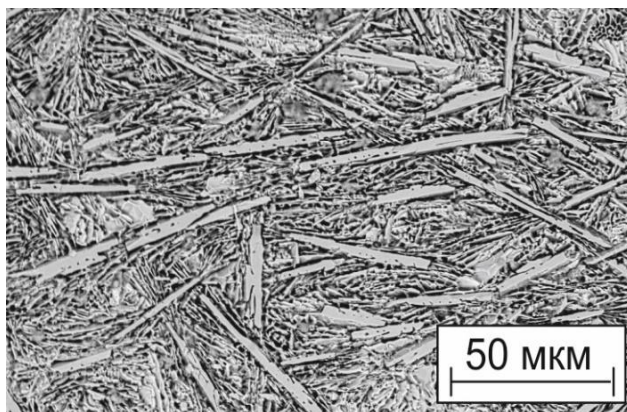
Одна из задач, поставленных в диссертационной работе, заключалась в оценке роли концентрации хрома в формировании уровня коррозионной стойкости модифицированных слоев. Хром добавляли в наплавочную смесь в количестве от 5 до 30 мас. %. Ток наплавки во всех случаях составлял 23 мА.

Результаты оценки скорости коррозии в зависимости от количества введенного хрома в условиях электрохимического окисления в ингибированной серной кислоте для трех серий образцов, представлены в таблице 4.2.

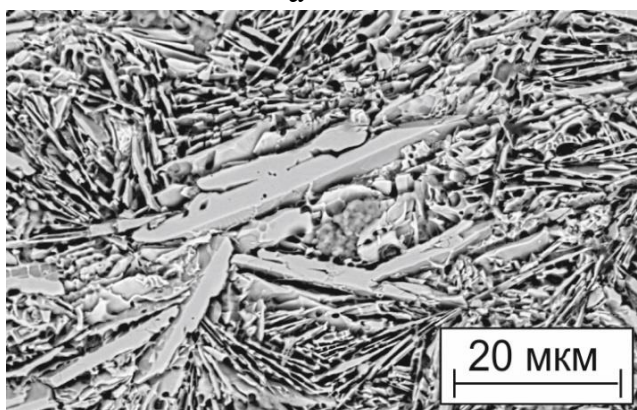
Таблица 4.2 – Скорость коррозии образцов, испытанных в ингибированной серной кислоте

Материал	Скорость коррозии, мм/год
12X18H9T (эталон)	1,40
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 22$ мА	1,18
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	1,07
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 24$ мА	1,17
$B+Cr$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,81
$B+Ni$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,99
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	1,17
$B+Cr$ (5 мас. %), $I = 23$ мА	0,93
$B+Cr$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,81
$B+Cr$ (20 мас. %), $I = 23$ мА	1,06
$B+Cr$ (30 мас. %), $I = 23$ мА	1,07

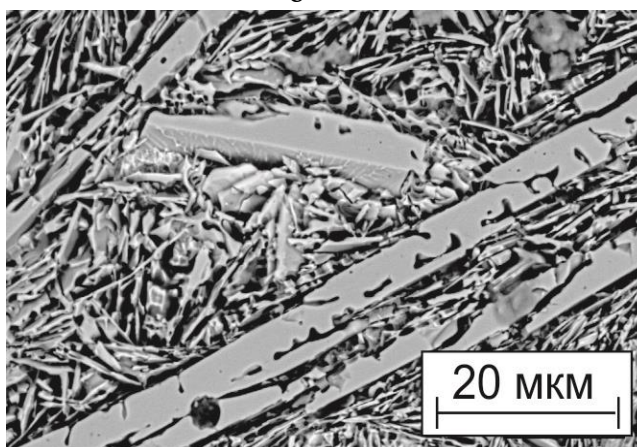
Поверхность легированных хромом образцов после коррозионных испытаний представлена на рисунках 4.28–4.31.



а



б



в

Рисунок 4.28 – РЭМ-изображения центральных зон поверхностно легированных слоев (наплавка аморфного бора и 10 мас. % хрома, $I = 23$ мА) после 5-минутной анодной реактивации в ингибированной серной кислоте

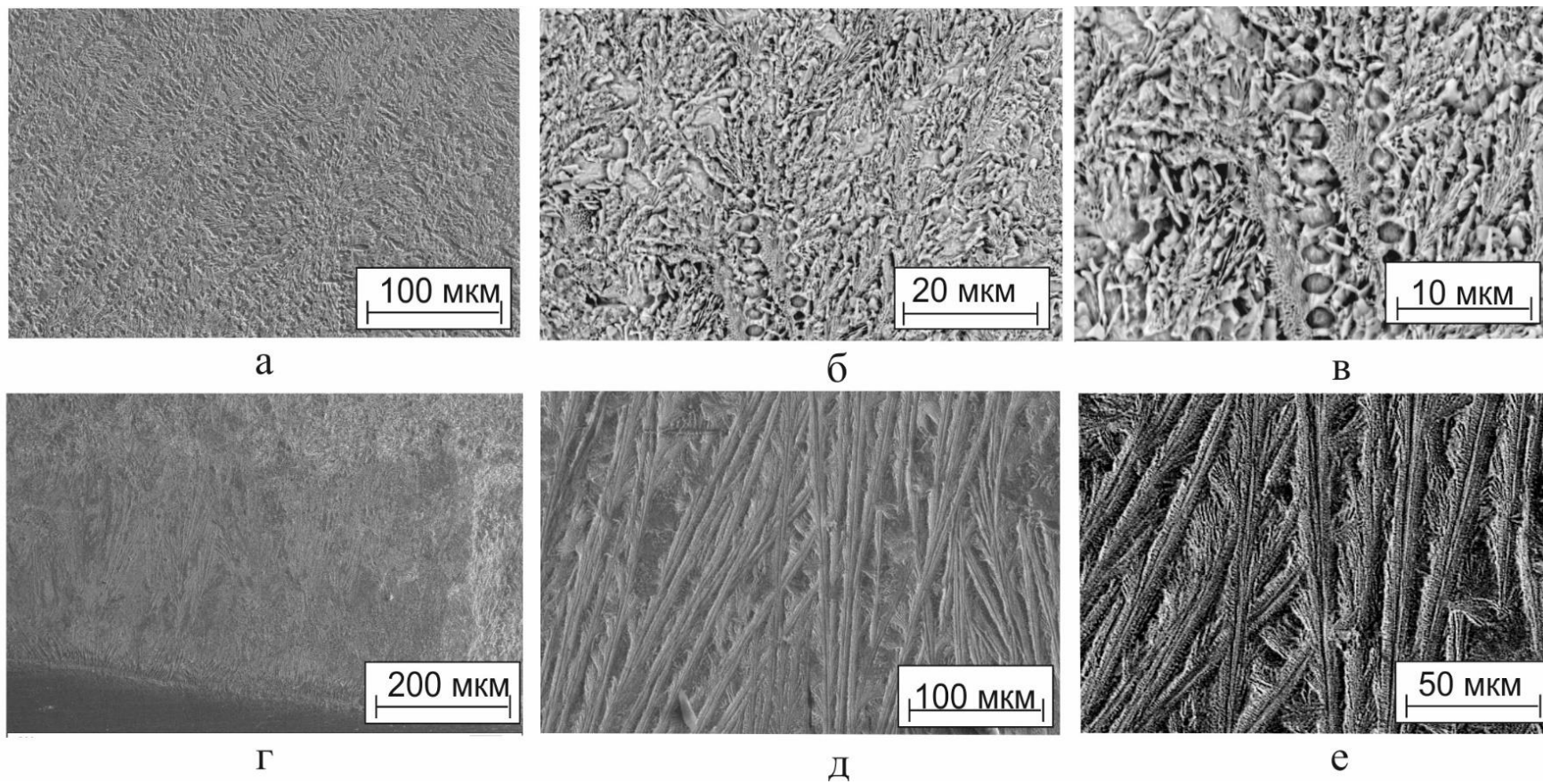
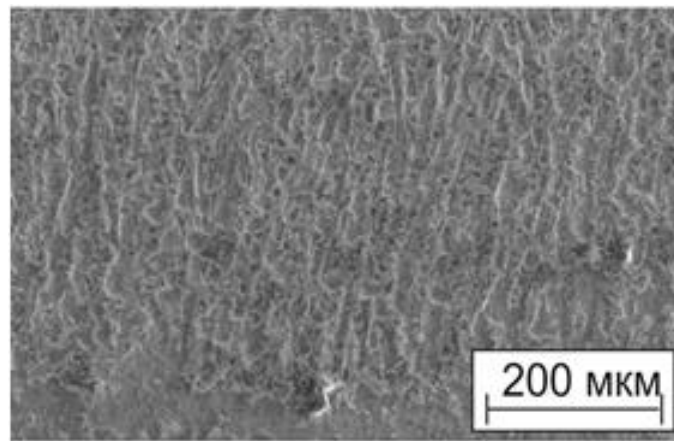
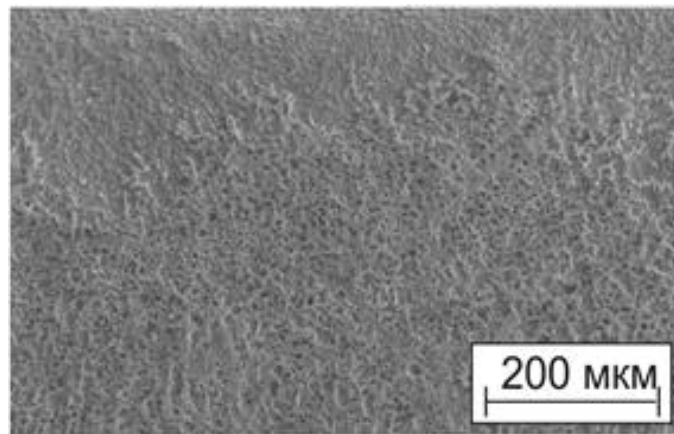


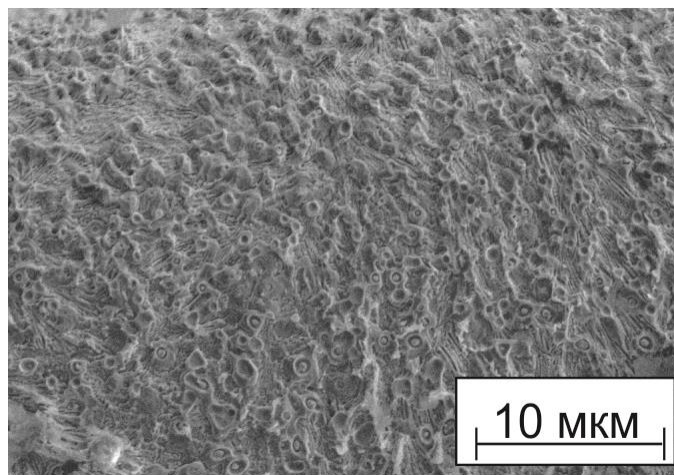
Рисунок 4.29 – Поверхность наплавленных электронным лучом образцов (аморфный бор и 20 мас. % Cr, $I = 23$ мА) после пятиминутной анодной реактивации в ингибированной серной кислоте



а

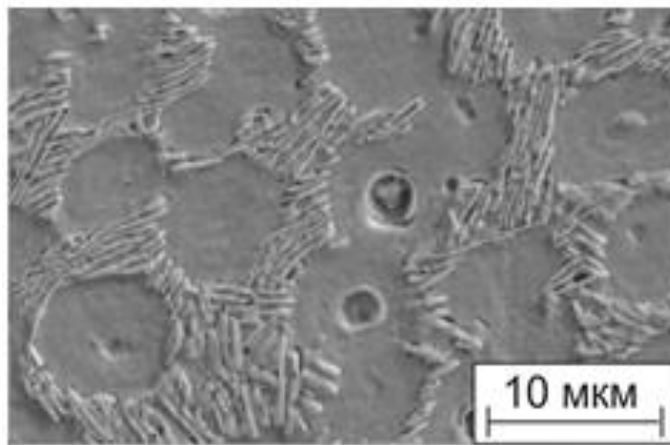


б

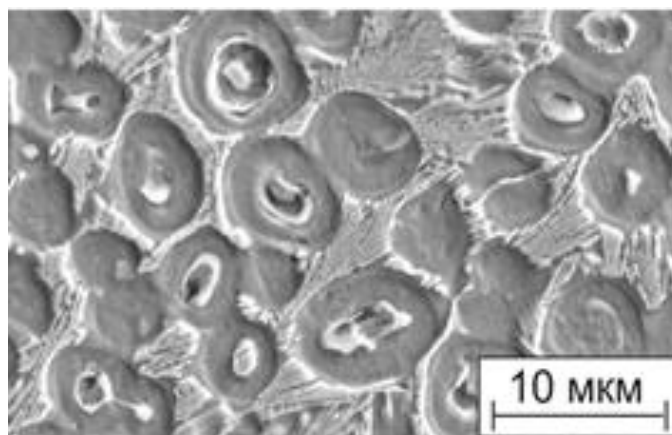


в

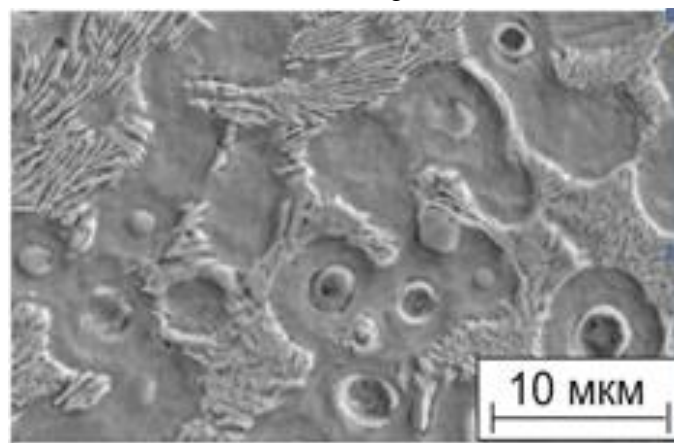
Рисунок 4.30 – Поверхность наплавленных электронным лучом образцов (аморфный бор и 30 мас. % Cr, $I = 23$ мА) после пятиминутной анодной реактивации в ингибированной серной кислоте



а



б



в

Рисунок 4. 31 – Поверхность наплавленных электронным лучом образцов (аморфный бор и 30 мас. % Cr , $I = 23$ мА) после пятиминутной анодной реактивации в ингибированной серной кислоте

Результаты оценки коррозионной стойкости в зависимости от количества введенного хрома в условиях электрохимического окисления в ингибированной серной кислоте для трех серий образцов, представлены на рисунке 4.32.

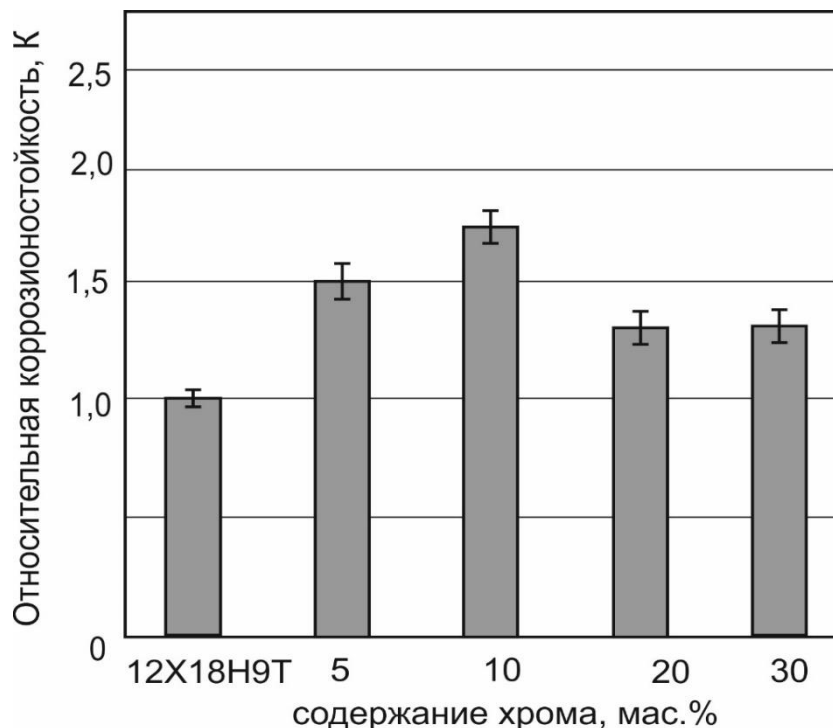


Рисунок 4.32 – Относительная коррозионная стойкость эталонного материала и образцов, полученных при наплавке аморфного бора в сочетании с различным содержанием смачивающего компонента (5 - 30 мас. % хрома)

Первая серия связана с изучением коррозионной стойкости при одинаковом составе наплавочной смеси $B+10$ мас. % Fe , но разным токе наплавки (от 22 до 24 мА). Во второй серии исследований ток наплавки не менялся, соотношение порошков в наплавочной смеси также было одинаковым. Изменяли только тип смачивающего компонента (Cr , Ni , Fe). Третья серия образцов получена при неизменном токе наплавки, одном и том же смачивающем компоненте (хром), но при разной концентрации порошка бора в наплавочной смеси.

При содержании в наплавочной смеси 5 и 10 мас. % хрома относительная коррозионная стойкость K по сравнению с эталоном возрастает и составляет 1,5–1,7 соответственно. Повышение коррозионной стойкости объясняется увеличением в модифицированном слое объемной доли химически стойких боридов металлов.

Показатели коррозионной стойкости слоев, полученных при наплавке смесей с 20 и 30 мас. % хрома, выше, чем у эталонного материала ($K = 1,31$ и $1,3$), но ниже сравнению со слоями, содержащими меньшее количество хрома. Полученные данные можно объяснить снижением концентрации бора в анализируемых сплавах. При разбавлении ванны жидкого расплава имеющегося в нем бора недостаточно для образования химически стойких боридов. Для полученной таким образом структуры характерно твердорастворное упрочнение аустенита бором и формирование дендритных построений. Отсутствие боридов металлов, как химически стойких структурных элементов, объясняет некоторое снижение коррозионной стойкости сплавов.

Анализ результатов коррозионных испытаний свидетельствует о том, что наибольшей стойкостью в ингибированной серной кислоте при электрохимической активации обладают слои, полученные при наплавке порошковых смесей «аморфный бор–10 мас. % никеля», «аморфный бор –5 мас. % хрома», «аморфный бор–10 мас. % хрома».

Установлено, что коррозионное разрушение наплавленных борсодержащих слоев на хромоникелевой аустенитной стали имеет межкристаллитный характер. Движущей силой коррозии в данных условиях являются процессы растворения анодных зон, присутствующие в микрогальванопарах. Формирование этих зон происходит при взаимодействии коррозионно-активных компонентов сформированного слоя с ионами серной кислоты и молекулярного кислорода. Коррозионные процессы, характерные для полученных в работе материалов, определяются содержанием структурных составляющих в поверхностно легированных слоях. Бориды металлов Me_2B , возникшие в процессе электронно-лучевой наплавки порошковых смесей, обеспечивают коррозионную стойкость сплавов, уровень которой превышает стойкость хромоникелевой стали 12X18H9T. Одним из основных структурных факторов, лимитирующих процесс коррозии, является присутствие в сплавах боридов хрома, имеющих высокий электродный потенциал. Полученные в работе результаты согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.

4.3.2 Оценка коррозионной стойкости материалов весовым методом

Один из подходов к оценке коррозионной стойкости сталей весовым методом связан с проведением испытаний в концентрированной азотной кислоте, являющейся сильным окислителем [53, 123, 129, 152]. При взаимодействии кислоты с хромоникелевой сталью в нормальных условиях образуется пассивная пленка состава Cr_2O_3 , защищающая поверхность материала от дальнейшего растворения даже в растворах с концентрацией до 60 % при температуре ниже 70 °C [54, 153]. Однако, при температуре кипения (120 °C) концентрированная азотная кислота растворяет хромоникелевую сталь со скоростью 0,07 мм/год [3, 11, 16].

При выполнении диссертационной работы решались задачи, связанные с оценкой коррозионной стойкости стали 12Х18Н9Т, модифицированной методом ВЭЛН, и анализом структурно-фазовых преобразований в поверхностных слоях при воздействии агрессивной среды.

В качестве эталона была выбрана немодифицированная сталь 12Х18Н9Т. В первой серии экспериментов изучали влияние тока наплавки на коррозионную стойкость наплавленных материалов. Анализировали образцы, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка аморфного бора и 10 мас. % железа. Ток наплавки изменяли от 22 до 24 мА. Длительность испытаний составляла 32 часа. Отступление от ГОСТ 6032-2017 обусловлено тем, что после 32 часов испытаний уровень коррозионной стойкости не изменялся (выходил на плато). Каждые 200 минут производилась замена кислоты и контролировалась потеря массы образцов. Формулы для расчетов коррозионной стойкости представлены во втором разделе диссертационной работы. Наибольшей коррозионной стойкостью (0,1 мм/год) в данных условиях обладают образцы, полученные при токе наплавки 23 мА. Материал, полученный при наплавке с током 22 мА, характеризуется самым низким уровнем коррозионной стойкости 0,35 мм/год. При испытании образцов, наплавленных при 24 мА, коррозионная стойкость составила 0,19 мм/год. На рисунке 4.33 представлена зависимость относительной потери массы образцов,

полученных при разных токах наплавки порошковых смесей «бор – железо» от времени воздействия кипящей азотной кислоты.

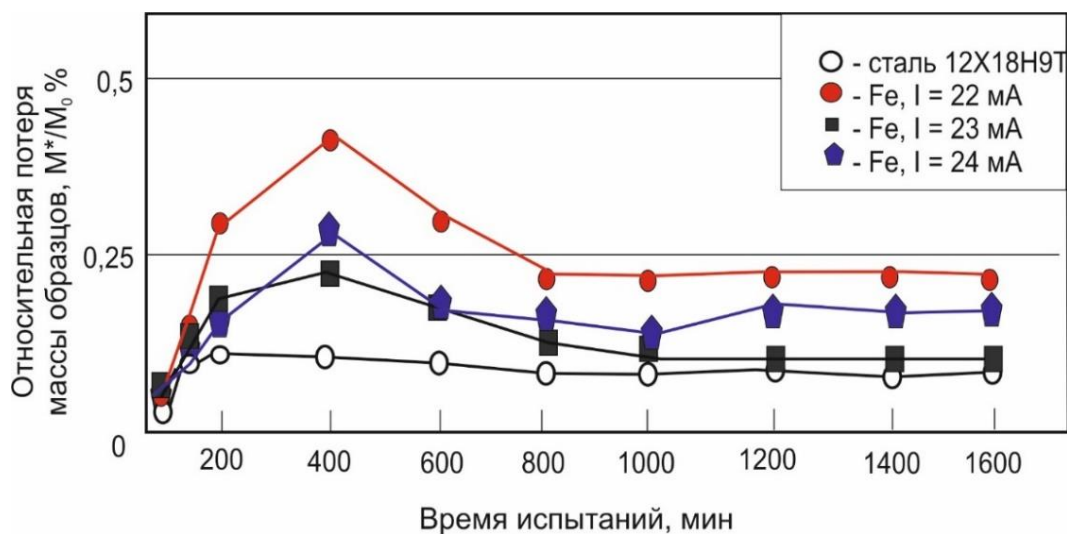


Рисунок 4.33 – Зависимость относительной потери массы образцов, полученных при разных токах наплавки порошковой смеси «В – 10 мас. % железа от времени нахождения в кипящей азотной кислоте

Анализ зависимостей относительной потери массы исследуемых материалов от времени испытаний свидетельствует о схожести механизмов коррозии образцов в кипящей концентрированной азотной кислоте и при воздействии ингибированной серной кислоты.

На схеме развития процесса коррозии в кипящей азотной кислоте (рисунок 4.34) можно выделить три стадии.

На первой стадии происходит взаимодействие образца с кислотой с образованием нитратов и активное выделение диоксида азота (бурого газа). Поскольку эксперимент протекает в кипящей кислоте, параллельно развивается процесс распада азотной кислоты на диоксид азота, воду и кислород. Выделившийся кислород активно взаимодействует с поверхностью образца, образуя оксиды металлов. Так начинает формироваться пассивирующая пленка $(Cr, Fe)_2O_3$.

При испытании всех образцов в течение первых 400 минут активно развивается стадия окисления, сопровождающаяся снижением коррозионной стойкости материала.

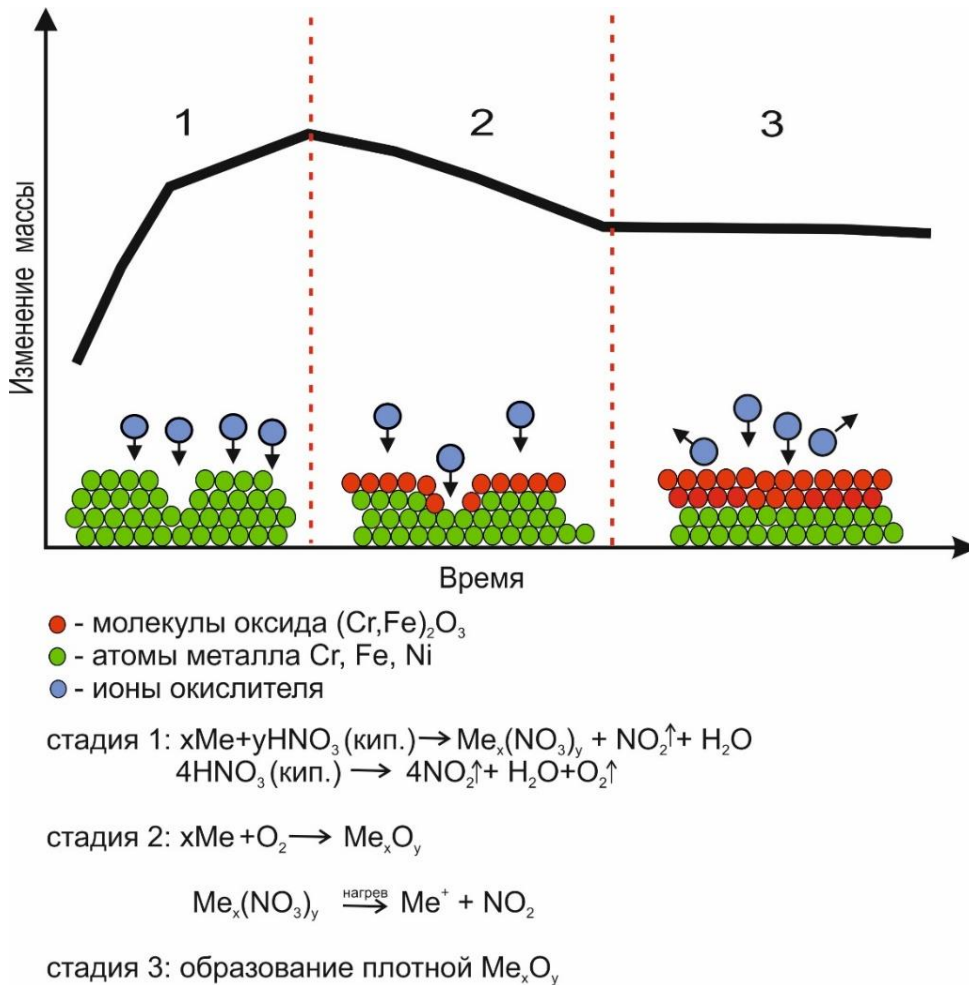


Рисунок 4.34 – Схема развития процесса коррозии в кипящей азотной кислоте

Длительность первой стадии можно объяснить тем, что из-за жесткости условий эксперимента происходит переход хрома к высоким степеням окисления. Защитная оксидная пленка Cr_2O_3 разрушается с образованием бихромата Cr_2O_7 , вызывая перепассивацию поверхности. Помимо этого, коррозия протекает по границам раздела боридных фаз, развиваясь вглубь образца, что препятствует образованию сплошной защитной пленки. Можно полагать, что в процессе активного окисления участвует материал металлической матрицы. Бориды, как более стойкие к окислению фазы, остаются химически инертными.

Далее наступает вторая стадия процесса, во время которой формируется оксидная пассивирующая пленка. Также имеет место распад образовавшихся ранее нитратов металлов. На третьем этапе поверхность образца полностью покрывается пассивирующей пленкой (на представленной схеме это отображено в виде выхода

прямой на насыщение). При оценке коррозионной стойкости материалов, полученных наплавкой бора и 10 мас. % железа при разных токах электронного пучка, установлено, что за равные временные интервалы образцы теряют приблизительно одинаковую массу. Это связано, вероятно, с растворением оксидных пленок в процессе окисления, что переводит поверхность материала из пассивного состояния в активное [134–136]. Кроме того, коррозия развивается на поверхности фаз «бориды–твердый раствор», уходя вглубь материала, что препятствует образованию сплошной защитной пленки.

После проведения коррозионных испытаний поверхность образцов анализировали методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 4.35 показана поверхность эталонного образца после воздействия кипящей азотной кислоты.

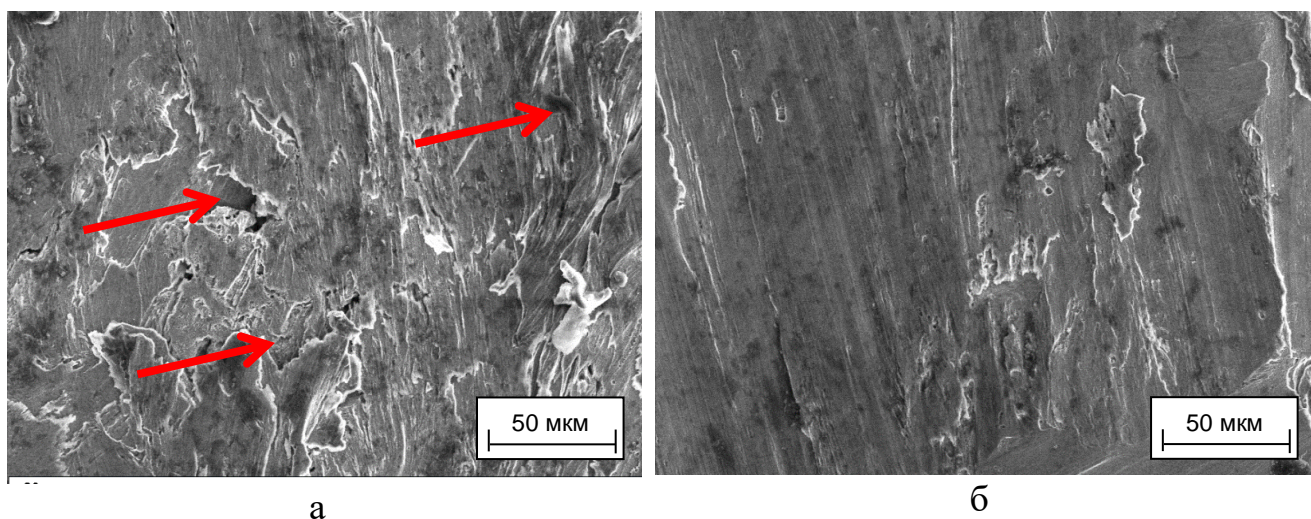


Рисунок 4.35 – Поверхность образцов из стали 12Х18Н9Т после испытаний на коррозионную стойкость в кипящей азотной кислоте

Следы коррозионного разрушения обозначены стрелками. При этом следов интенсивного разрушения поверхности не зафиксировано. На это указывает частичное сохранение рисок, возникших в процессе механической обработки образцов (рисунок 4.35, б).

Поверхность образца, сформированного при наплавке аморфного бора и 10 мас. % железа, после коррозионных испытаний представлена на рисунке 4.36.

Образцы, полученные в процессе наплавки порошковой смеси «аморфный бор–10 мас. % железа», при воздействии агрессивной среды подвержены

межкристаллитной коррозии, результатом которой является интенсивное разрушение материала

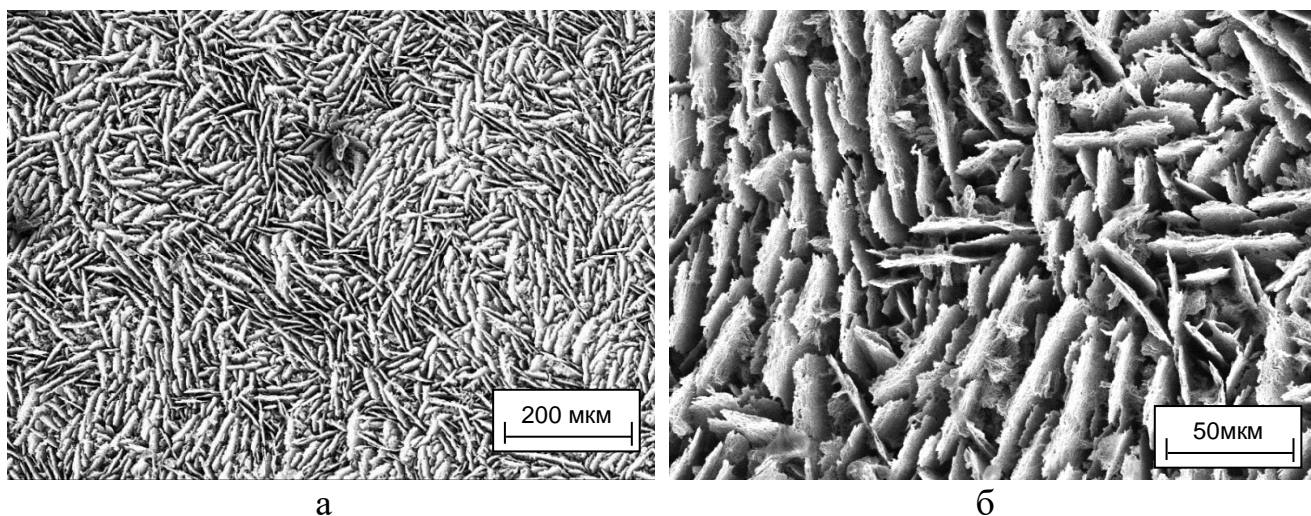


Рисунок 4.36 – Поверхность борсодержащих слоев, полученных при наплавке аморфного бора и 10 мас. % железа с током пучка 23 мА, после коррозионных испытаний в кипящей азотной кислоте

по межборидным пространствам (рисунок 4.36 а, б). Эти микрообъемы вытравливается более интенсивно по сравнению с боридными кристаллами.

Поверхность образцов, полученных при наплавке смеси порошков аморфного бора и хрома с разной концентрацией (от 10 до 30 мас. %), после коррозионных испытаний представлена на рисунках 4.37–4.39.

На рисунке 4.37 представлено РЭМ изображение поверхности слоя, полученного при электронно-лучевой наплавке порошковой смеси «аморфный бор–10 мас. % хрома». Как и в сплавах, сформированных в присутствии железа, наблюдается интенсивное вытравливание межборидного пространства. В процессе испытаний боридные кристаллы остаются целыми, что свидетельствует о их коррозионной стойкости. Состояние поверхности наплавленных электронным лучом образцов типа «аморфный бор–(20–30) мас. % хрома» после коррозионных испытаний в кипящей азотной кислоте соответствует образцам, подвергнутым воздействию серной кислоты. После испытаний на поверхности образцов отчетливо просматривается дендритный каркас, а междендритное пространство вытравливается.

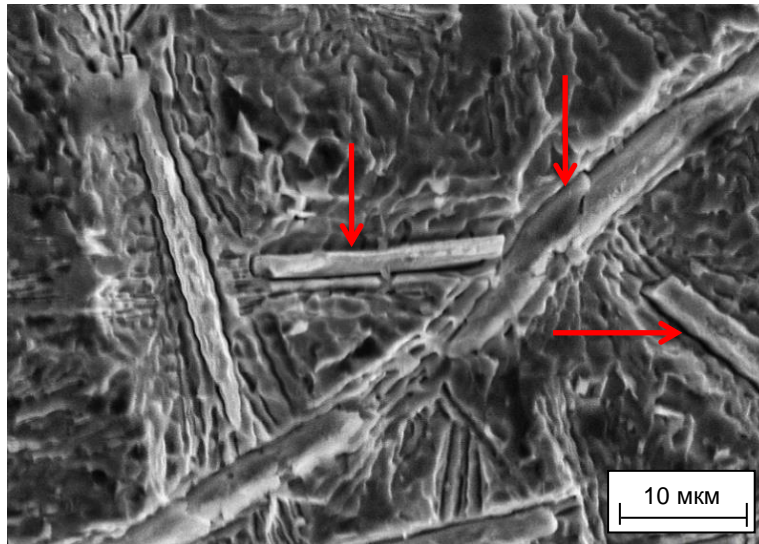


Рисунок 4.37 – Поверхности борсодержащих материалов, полученных в процессе наплавки аморфного бора и 10 мас. % хрома при токе пучка 23 мА, после испытаний на коррозионную стойкость в кипящей азотной кислоте.

Стрелками указаны кристаллы боридов

Наибольший уровень коррозионной стойкости в кипящем растворе азотной кислоты зафиксирован при испытании образцов, полученных наплавкой аморфного бора в сочетании со смачивающими компонентами (10 мас. % хрома и никеля).

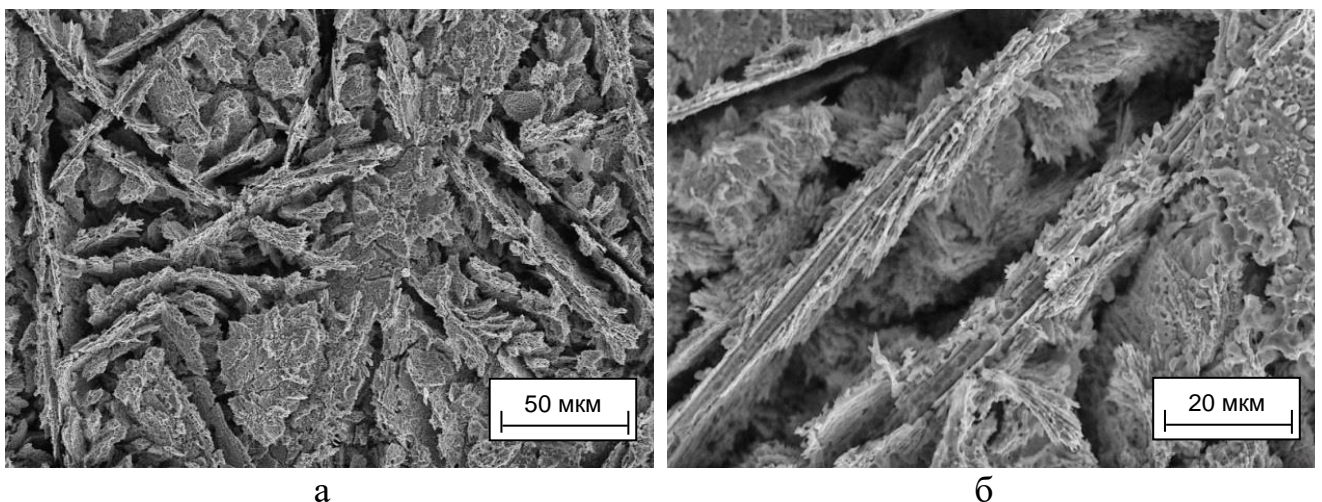


Рисунок 4.38 – Поверхности образцов борсодержащих сплавов, полученных наплавкой аморфного бора с 20 мас. % хрома при токе пучка 23 мА, после испытаний на коррозионную стойкость в кипящей азотной кислоте

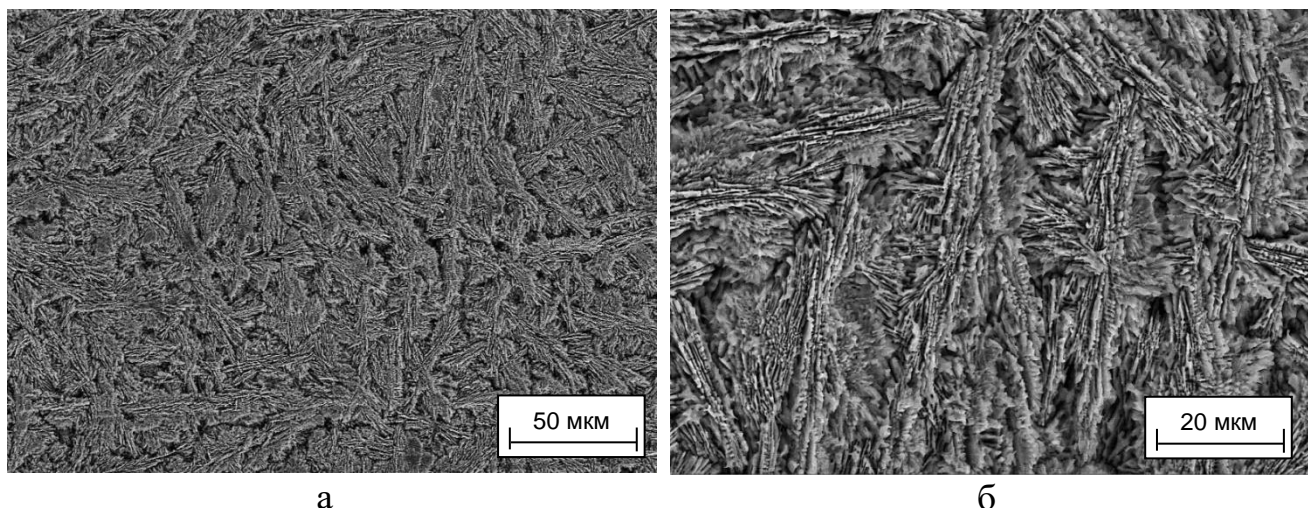


Рисунок 4.39 – Поверхности образцов борсодержащих сплавов, полученных наплавкой аморфного бора с 30 мас. % хрома при токе пучка 23 мА, после испытаний на коррозионную стойкость в кипящей азотной кислоте

Скорость коррозии этих материалов составила 0,02 и 0,05 мм/год (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Скорость коррозии материалов в кипящей концентрированной азотной кислоте

Материал	Скорость коррозии, мм/год	ОКС
12X18H9T (эталон)	0,05	1
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 22$ мА	0,35	0,14
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,10	0,5
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 24$ мА	0,19	0,3
$B+Cr$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,02	2,5
$B+Ni$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,05	1
$B+Fe$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,10	0,5
$B+Cr$ (5 мас. %), $I = 23$ мА	0,03	1,7
$B+Cr$ (10 мас. %), $I = 23$ мА	0,02	2,5
$B+Cr$ (20 мас. %), $I = 23$ мА	0,04	1,25
$B+Cr$ (30 мас. %), $I = 23$ мА	0,05	1

На рисунке 4.40 представлены данные, характеризующие потерю массы образцов, полученных в процессе наплавки аморфного бора с разными смачивающими компонентами (*Cr*, *Fe*, *Ni*).

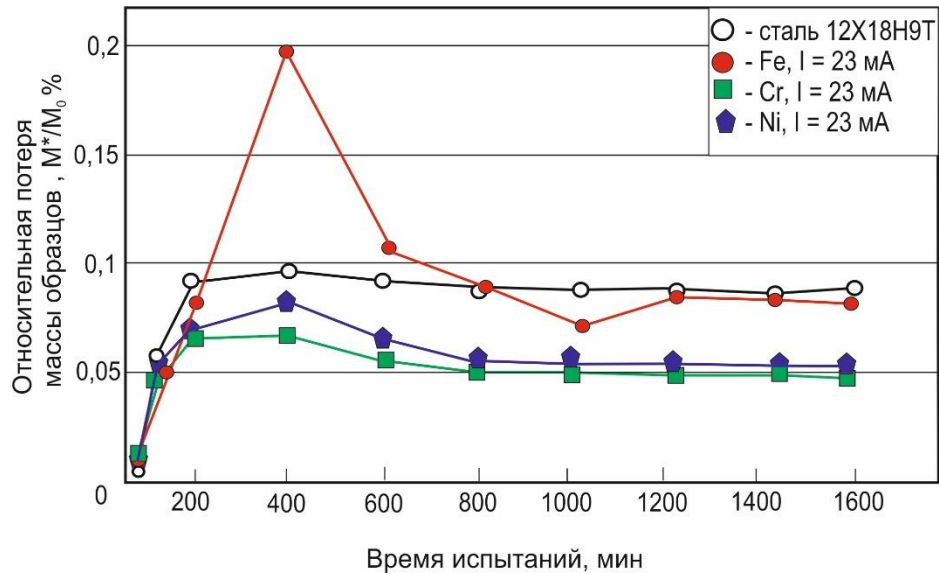


Рисунок 4.40 – Характер изменения относительной потери массы образцов, полученных при вневакуумной электронно-лучевой наплавке аморфного бора с различными смачивающими компонентами, от времени воздействия азотной кислоты. Ток наплавки 23 мА

Максимальное время выдержки образцов в кипящей азотной кислоте составляет 1600 минут. Характер анализируемых кривых подобен схеме, представленной ранее см. рисунок 4.34.

Зависимости относительной потери массы образцов, полученных при наплавке аморфного бора в сочетании с 5–30 мас. % хрома, от времени нахождения в азотной кислоте представлены на рисунке 4.41.

После прохождения первой стадии коррозионного процесса, связанной с окислением материала, образованием нитратов, выделением молекулярного кислорода, так же активно развивается пассивация поверхности образцов и образуется защитная пленка $(Cr, Fe)_2O_3$. Для образцов со смачивающим компонентом, функцию которого выполняет хром, пассивация поверхности наступает гораздо быстрее и график относительной потери коррозионной стойкости за короткое время выхо-

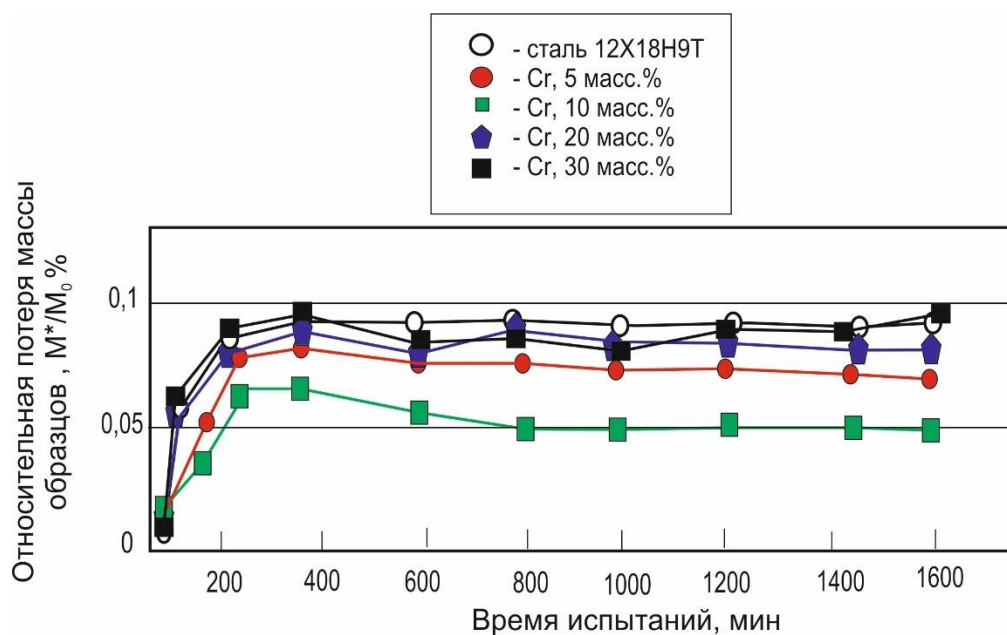


Рисунок 4.41 – Зависимость относительной потери массы наплавленных образцов с разным содержанием хрома от времени нахождения в азотной кислоте

дит на стадию насыщения [143]. Коррозионные испытания образцов со смачивающими компонентами разного типа, проведенные в кипящем растворе азотной кислоты, показали более высокий уровень стойкости наплавленных слоев по сравнению со сталью 12X18H9T.

Экспериментально установлено, что наиболее высокий уровень коррозионной стойкости в концентрированных кислотах соответствует материалу, полученному при наплавке аморфного бора в сочетании с 10 мас. % хрома.

Анализ результатов испытаний наплавленных борсодержащих материалов свидетельствует о том, что скорость их коррозии в кипящем растворе концентрированной азотной кислоты в большинстве случаев меньше, чем образцов из нержавеющей стали 12X18H9T (менее 0,05 мм/год). Расчетный срок службы изделия, изготовленного из такого материала, составит более 5 лет.

Создание методом ВЭЛН борсодержащих слоев на заготовках из хромоникелевой стали позволяет сохранить или повысить уровень коррозионной стойкости в кипящей концентрированной азотной кислоте и ингибированной серной кислоте. Наибольший положительный эффект зафиксирован при исследовании образцов, полученных в процессе электронно-лучевой наплавки порошковой смеси

«аморфный бор – 10 мас. % хрома». Модифицированный таким образом слой в азотнокислом растворе корродирует со скоростью 0,02 мм/год (при скорости коррозии стали 12X18H9T 0,05 мм/год). В серной кислоте скорость коррозии наплавленного материала составила 0,81 мм/год, что в 1,7 раза ниже по сравнению со сталью 12X18H9T (1,4 мм/год). Разработанный материал может быть рекомендован в качестве защитного коррозионностойкого слоя для изделий из конструкционных хромоникелевых сталей.

4.3 Оценка магнитной проницаемости модифицированных слоев

Ко многим материалам, используемым в нефтедобывающей промышленности, предъявляют высокие требования по коррозионной стойкости, прочности, надежности и др. В некоторых случаях к этому комплексу добавляются специфические свойства, например, немагнитность. В частности, для ряда изделий требуется обеспечить магнитную проницаемость μ , на уровне $\leq 1,01$ [18, 154–156]. Примером может служить корпус стакана клапана телеметрической системы. В процессе эксплуатации эта деталь подвергается интенсивному воздействию бурового раствора и отработанной породы. Материал для ее изготовления должен быть немагнитным, поскольку оборудование ориентируется на магнитное поле Земли. Эти обстоятельства объясняют необходимость оценки магнитной проницаемости материалов, используемых для изготовления телеметрических систем.

Бориды, благодаря своей специфической электронной структуре, обладают достаточно высокой электропроводностью и магнитными свойствами. Большинство боридов имеют металлическую электропроводность, что связано с образованием единой энергетической зоны проводимости перекрывающимися орбиталями металла и бора, хотя связи *B-B* являются ковалентными. Исследования по определению магнитных параметров, в частности, магнитной проницаемости модифицированных борсодержащих слоев до сих пор не проводились [41, 157–162].

Для определения магнитной проницаемости в соответствии с международным стандартом *IEC 60404-15* и *ГОСТ 12119-98* проводились испытания образцов

по определению индукции магнитного поля. Все материалы испытывались в одинаковых условиях.

Результаты распределения магнитного поля в образцах представлены на рисунке 4.42.

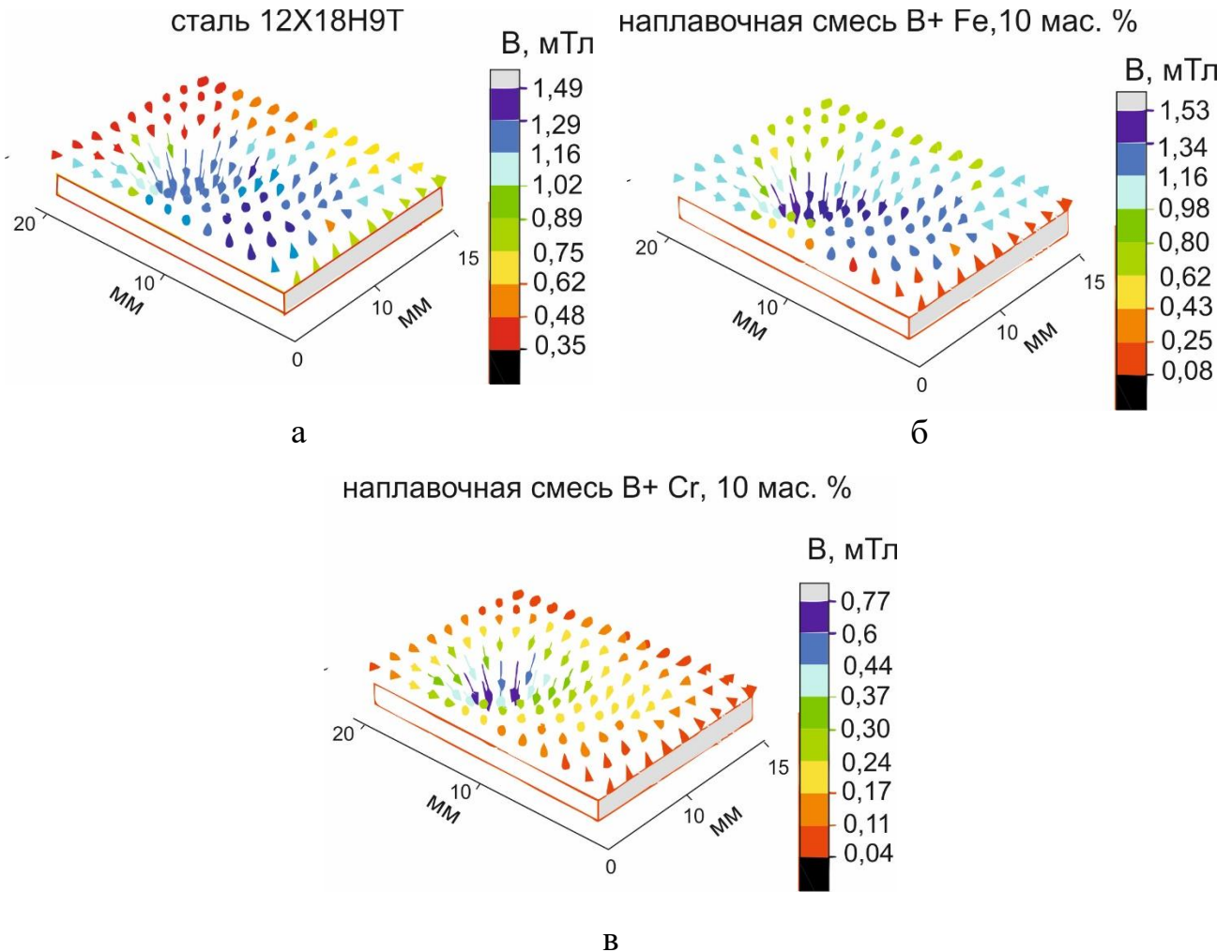


Рисунок 4.42 – Распределение магнитного поля в сплавах. а – основной материал (сталь 12X18H9Т); б – наплавка «аморфный бор–10 мас. % Fe»; в – наплавка «аморфный бор–10 мас. % Cr»

Для исходной стали характерно более равномерное распределение векторов магнитной индукции, что связано с отсутствием в структуре локальных объемов, резко отличающихся по магнитным свойствам. В модифицированных наплавкой образцах картина распределения магнитного поля иная. В сплавах имеются микрообъемы, для которых характерны существенные различия в значениях магнитной

индукции. Объясняется это структурной неоднородностью модифицированных слоев.

Средние значения магнитной проницаемости исследуемых материалов представлены на рисунках 4.43–4.45.

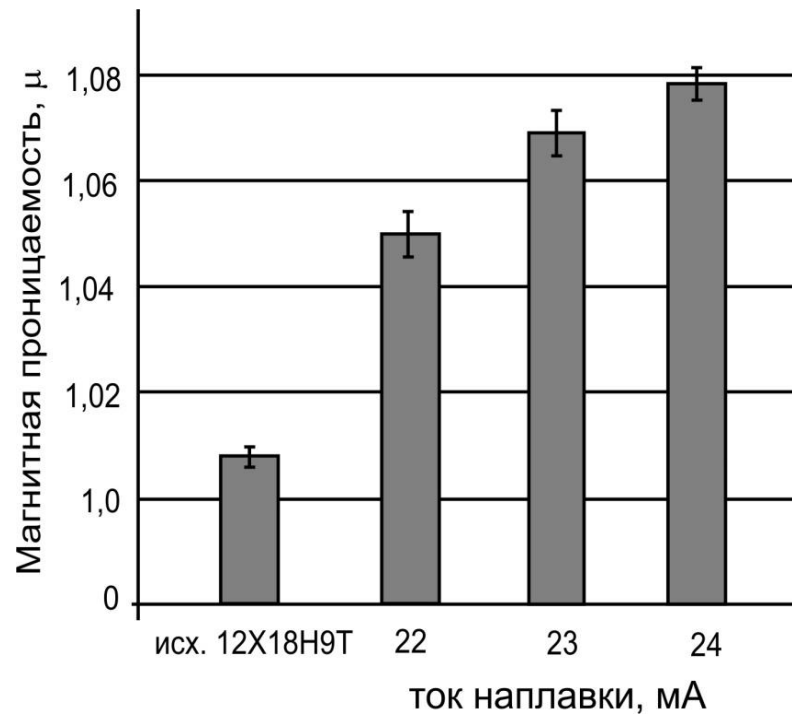


Рисунок 4.43 – Влияние тока наплавки на магнитную проницаемость материалов, полученных при ВЭЛН порошковой смеси «аморфный бор–10 мас. % Fe»

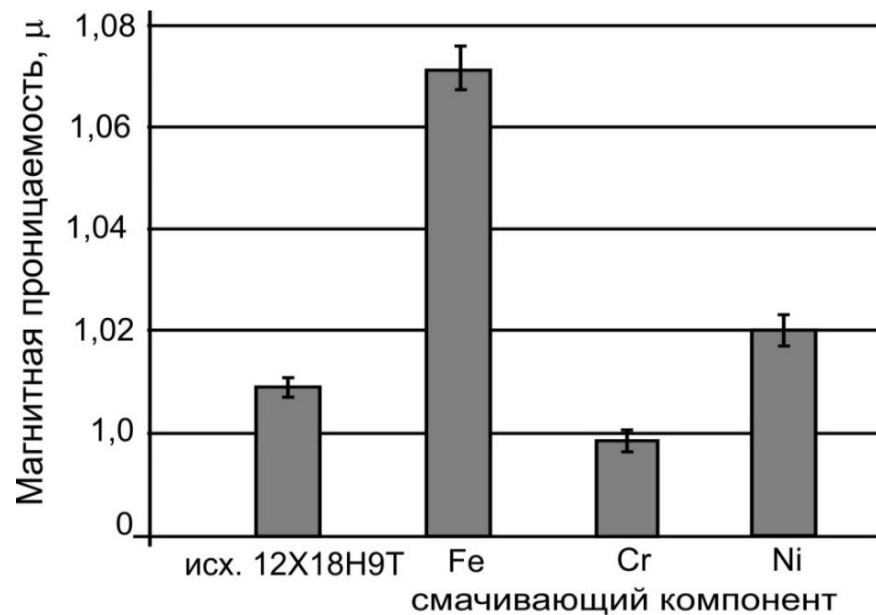


Рисунок 4.44 – Влияние смачивающего компонента на магнитную проницаемость поверхностно легированных сплавов

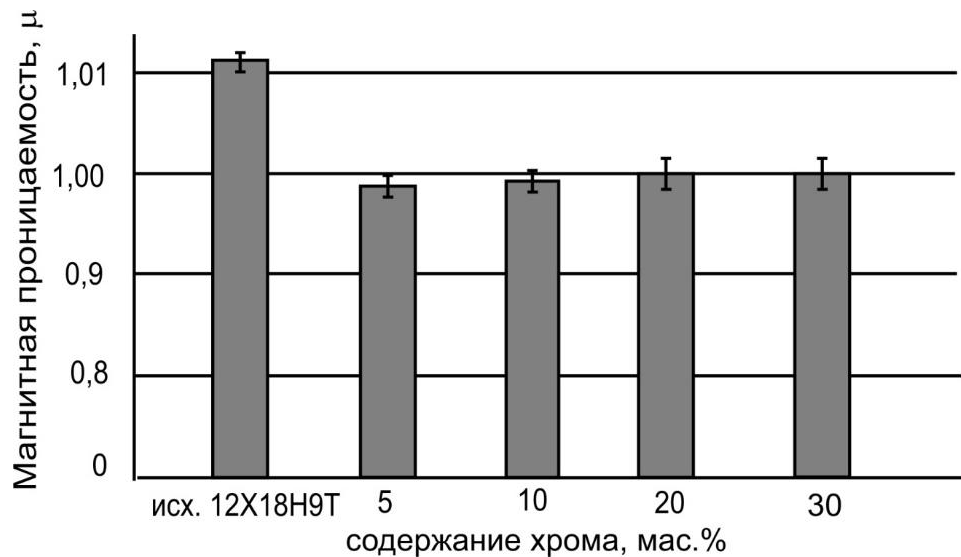


Рисунок 4.45 – Влияние содержания хрома на магнитную проницаемость наплавленных материалов

Магнитная проницаемость образцов из немодифицированной стали 12X18H9T составила 1,012, что соответствует допустимому значению (1,01) [161, 162]. На образцах, полученных в процессе наплавки аморфного бора и железа при разных токах пучка электронов, магнитная проницаемость превышает допустимое значение. С одной стороны, это обусловлено присутствием ферромагнитного компонента – феррита. С другой стороны, при увеличении тока наплавки в ванне расплава возрастает объемная доля материала основы. Тем самым в покрытии увеличивается доля ферромагнитной составляющей.

Значения магнитной проницаемости материалов, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора в сочетании с различными смачивающими компонентами, см. рисунок 4.44.

В зависимости от типа смачивающего компонента наблюдается существенная разница в магнитных характеристиках наплавленных материалов. При добавлении в порошковую смесь никеля магнитная проницаемость сплава составила 1,02. Снижение магнитной проницаемости по отношению к образцам, полученным с использованием порошка железа, обусловлено тем, что никель является гамма-стабилизатором и приводит к уменьшению в наплавленном слое доли ферромагнитной фазы (феррита). Согласно структурным исследованиям, при использовании

никеля в качестве смачивающего компонента возрастает доля боридов хрома Cr_2B , обладающих парамагнитными свойствами [163–165].

При введении в наплавочную смесь порошка хрома наблюдается снижение магнитной проницаемости сплавов до 0,99. Объясняется это тем, что хром до 38 °С является антиферромагнетиком и проявляет антиферромагнитное упорядочение при комнатной температуре.

Присутствие в структуре наплавленных слоев кристаллов боридов хрома Cr_2B и легированных боридов $(Fe, Cr)_2B$, обладающих парамагнитными свойствами, способствует проявлению парамагнитных свойств всего модифицированного слоя.

Магнитная проницаемость образцов с разным количеством хрома представлена на рисунке 4.45. Из него следует, значение магнитной проницаемости образцов, полученных при введении в наплавочную смесь 5 и 10 мас. % хрома, составляет $\sim 0,99$, что ниже требуемого уровня ($\mu \leq 1,01$). Низкое значение магнитной проницаемости материалов объясняется высокой долей парамагнитной фазы Cr_2B в образцах. Дальнейшее увеличение концентрации хрома до 20 и 30 мас. % приводит к повышению магнитной проницаемости до 1,00. Обусловлено это тем, что в структуре данных сплавов содержание парамагнитной фазы (боридов хрома) меньше. Уровень магнитной проницаемости ниже допустимого значения объясняется увеличением концентрации хрома в модифицированном слое. Это приводит к снижению общей намагниченности сплава из-за уменьшения обменных взаимодействий $Fe-Fe$ [163]. Кроме того, обменные взаимодействия между атомами Fe и Cr являются антиферромагнитными [158], что способствует уменьшению намагниченности материалов [159].

Следует подчеркнуть, что значения магнитной проницаемости сплавов, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки аморфного бора и хрома (от 5 до 30 мас. %), ниже регламентированного значения (1,01). Таким образом, слои, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора и хрома, могут быть рекомендованы в качестве парамагнитных покрытий для материалов с особыми условиями эксплуатации.

Выводы по главе 4

1. Наиболее высокий уровень износостойкости поверхностно легированных материалов при воздействии закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива, а также в условиях гидро- и газоабразивного изнашивания обеспечивает режим, основанный на электронно-лучевой наплавке смеси $B - 10 \text{ мас. \% } Cr$ при токе пучка электронов 23 мА. Стойкость наплавленных материалов при трении о закрепленные и нежестко закрепленные частицы абразива возросла в 5–6 раз. По сравнению со сталью 12Х18Н9Т износостойкость полученных в работе сплавов в условиях газо- и гидроабразивного воздействия при малых углах атаки (15, 20 градусов) увеличилась в 6 и 2 раза соответственно. Высокий комплекс триботехнических свойств наплавленных материалов обусловлен характерными особенностями их строения. Максимальными значениями износостойкости характеризуются поверхностные слои, содержащие кристаллы боридов хрома Cr_2B и сложные бориды $(Fe, Cr)_2B$, распределенные в окружающей их пластичной матрице из твердого раствора.

2. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка высокопрочных слоев на поверхности образцов из хромоникелевой стали сопровождается охрупчиванием материалов. По сравнению со сталью 12Х18Н9Т уровень ударной вязкости поверхностно упрочненных материалов в 2 раза ниже. В процессе динамических испытаний расслоения в зонах сопряжения модифицированных слоев с основным металлом не происходит, что свидетельствует о высоких значениях адгезионных свойств наплавленных материалов.

3. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка борсодержащих материалов позволяет сохранить или повысить уровень коррозионной стойкости заготовок из хромоникелевой стали в кипящей концентрированной азотной и ингибированной серной кислотах. Лучшими свойствами обладает сплав, полученный в процессе электронно-лучевой наплавки порошковой смеси «аморфный бор – 10 мас. % хрома». Модифицированный таким образом материал в азотнокислом растворе корродирует со скоростью 0,02 мм/год (при скорости коррозии стали 12Х18Н9Т

0,05 мм/год). В серной кислоте скорость его коррозии составила 0,81 мм/год, что в 1,7 раза ниже по сравнению со сталью 12Х18Н9Т. Полученный в работе материал может быть рекомендован в качестве коррозионностойкого слоя для изделий из конструкционных хромоникелевых сталей.

4. Величина магнитной проницаемости (μ) сплавов, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков аморфного бора в сочетании с 5–30 мас. % хрома, не превышает 1,01, что соответствует требованиям, предъявляемым к немагнитным материалам. Введение в наплавочные смеси порошков железа и никеля является фактором, приводящим к увеличению магнитной проницаемости модифицированных слоев. Слои, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора и хрома, могут быть рекомендованы в качестве парамагнитных покрытий для изделий, к которым в связи с условиями эксплуатации предъявляются особые требования по уровню магнитных свойств.

ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химико-термическая обработка (ХТО) хромоникелевых аустенитных сталей относится к наиболее универсальным методам поверхностного упрочнения сталей. Одним из характерных примеров ХТО является печное борирование, в процессе которого происходит постепенное насыщение поверхностных слоев материала атомами бора. Диффузионное борирование, традиционно применяемое для обработки легированных сталей, приводит к улучшению комплекса их эксплуатационных свойств. Боридные слои позволяют увеличивать ресурс изделий, эксплуатирующихся в условиях трения о закрепленные и нежестко закрепленные абразивные частицы, газо- и гидроабразивного изнашивания, коррозионного воздействия при высоких температурах и в нормальных условиях. В то же время технология диффузионного борирования имеет ряд недостатков, к числу которых относится малая толщина упрочненных слоев (≤ 200 мкм) и большая длительность печного нагрева, являющаяся причиной больших энергозатрат [166, 170].

Учитывая отмеченные обстоятельства, не вызывает сомнений необходимость применения новых, более совершенных методов поверхностного упрочнения аустенитных сталей. Так, например, вневакуумная электронно-лучевая обработка сталей обеспечивает возможность формирования больших по толщине упрочненных поверхностных слоев за короткие промежутки времени. Толщина слоев, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, может достигать 3 мм, что значительно превышает слои, возникающие при печном борировании. При этом время, необходимое для формирования поверхностного слоя, сокращается от нескольких часов до нескольких десятков секунд.

Изменяя технологические параметры электронно-лучевой обработки, можно в широких пределах управлять структурой и свойствами формируемых слоев. В число этих параметров входят сила тока пучка электронов, скорость продольного перемещения заготовок относительно выпускного отверстия, количество наплавленных слоев, массовая толщина порошковых смесей, их состав, наличие или

отсутствие смачивающих компонентов. Особенности сочетания этих параметров определяют глубину проплавления материала, тип упрочняющих фаз, их объемную долю, твердость и износостойкость наплавляемых слоев. С целью доведения параметров поверхности до требуемых значений изделия, модифицированные электронным лучом, следует подвергать дополнительной механической обработке.

Результаты исследований, проведенных в диссертационной работе, были представлены на всероссийских и международных конференциях, опубликованы в российских журналах, в том числе рекомендованных ВАК Российской Федерации, а также в зарубежных журналах [59, 76, 77, 88, 106, 116–118, 143].

5.1 Рекомендации по оптимизации технологии получения высококачественных износостойких борсодержащих слоев на заготовках из стали 12Х18Н9Т

При выполнении диссертационной работы было показано, что наплавка борсодержащих порошковых смесей с применением электронного луча, выведенного в воздушную атмосферу, приводит к формированию поверхностных слоев, характеризующихся высокими показателями износостойкости. В структуре упрочненных слоев образуются частицы высокопрочных боридов хрома Cr_2B и сложных боридов типа $(Fe, Cr)_2B$. При этом на высоком уровне остаются коррозионная стойкость и магнитная проницаемость хромоникелевых сталей.

Экспериментально было показано, что повышение тока электронного пучка приводит к увеличению глубины плавления основного металла, что, в свою очередь, оказывает влияние на объемную долю упрочняющих частиц, выделяющихся в наплавленных слоях. Также было установлено, что присутствие в наплавочных смесях смачивающих компонентов в значительной степени определяет строение поверхностно легированных слоев, объемную долю, морфологию и характер распределения боридных фаз.

На основании результатов проведенных исследований были предложены рекомендации по модернизации технологии поверхностного упрочнения, способствующие повышению стойкости ряда изделий, в том числе элементов литейной

пресс-формы, телеметрической системы, а также гальванической ванны, используемой для электрохимического полирования.

5.1.1 Упрочнение поверхностных слоев литейной пресс-формы

Полученные при выполнении работы экспериментальные данные были использованы при разработке технологии модифицирования поверхностных слоев литейной пресс-формы, предназначенной для получения изделий методом литья под давлением. Интенсивная деградация материала пресс-формы обусловлена воздействием расплавленного металла, окислительными процессами и абразивным воздействием. Защитные слои на изделии были сформированы с применением технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей при токе пучка 23 мА, энергии электронов 1,4 МэВ, скорости перемещения электронного пучка относительно выпускного отверстия 10 мм/с. Функцию смачивающего компонента выполнял порошок хрома, введенный в наплавочную смесь. Схема пресс-формы представлена на рисунке 5.1.

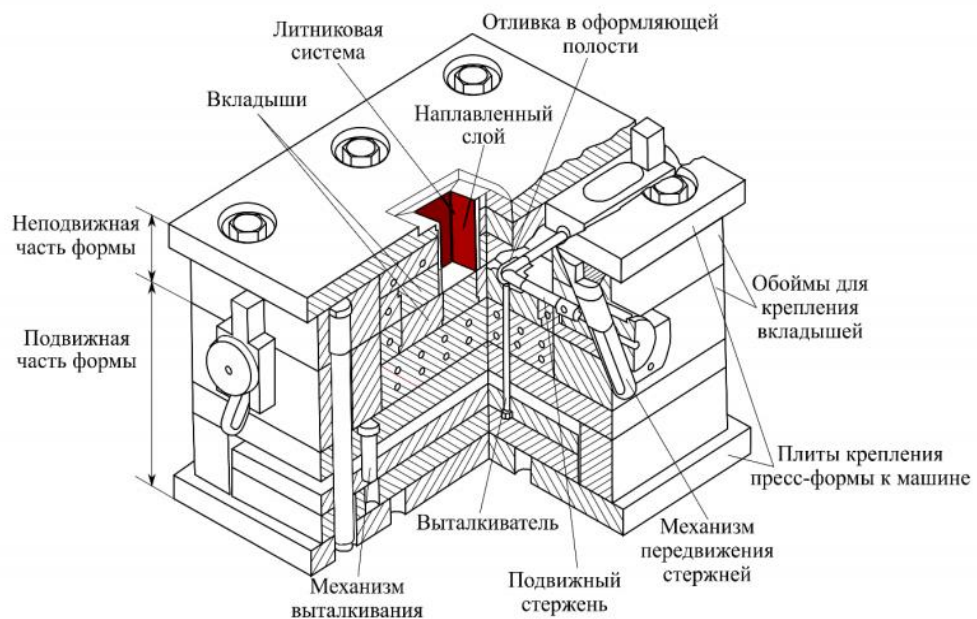


Рисунок 5.1 – Схема экспериментальной пресс-формы, используемой для литья под давлением

Промышленные испытания, реализованные в ООО «Центр технологий литья», показали, что стойкость к воздействию высоких температур и износостойкость формы литья под давлением, обработанной по схеме ВЭЛО, в 2,2 раза выше по сравнению с формами, обработанными по стандартной технологии. Акт промышленных испытаний изделий представлен в приложении А.

5.1.2 Упрочнение корпуса клапана телеметрической системы

На основании проведенных исследований были предложены технические решения по поверхностному упрочнению корпуса клапана телеметрической системы, основанные на использовании вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси порошков аморфного бора и хрома. Это изделие производится ООО "ЭкспертНефтеГаз" и используется для установки в узлы телеметрической системы. На рисунке 5.2 представлена схема системы, применяемой при горизонтальном бурении в современной нефтедобывающей промышленности [167–169, 171, 172]. Оборудование состоит из нескольких узлов, одним из которых является гамма-зонд (рисунок 5.3), в состав которого входит стакан клапана, изготавливаемый из хромоникелевой стали 12Х18Н9Т [173].

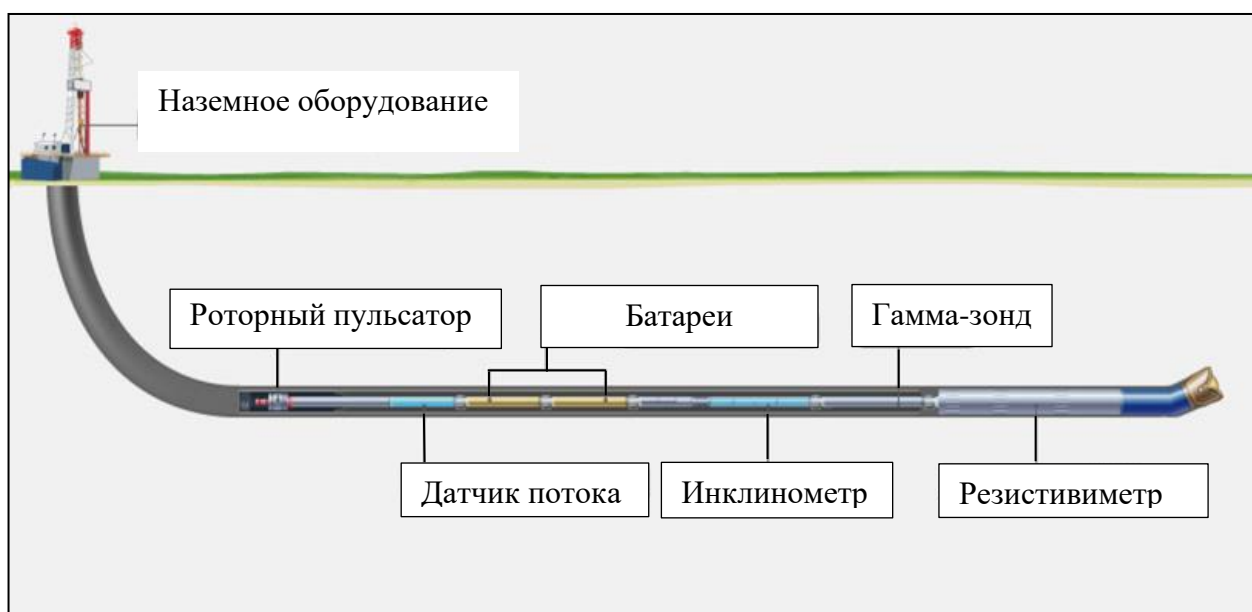


Рисунок 5.2 – Схема телеметрической системы для управления процессом горизонтального бурения [167]

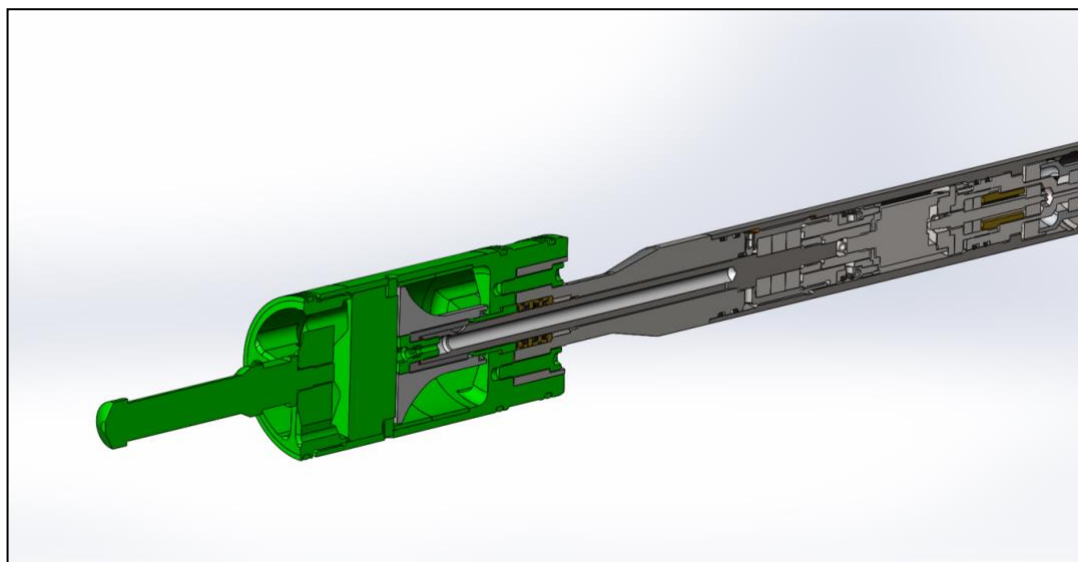


Рисунок 5.3 – Схема клапана гамма-зонда телеметрической системы, изготовленного из стали 12Х18Н9Т [168]

К материалам, используемым для изготовления анализируемых деталей, предъявляют жесткие требования по уровню магнитной проницаемости, прописанные в технической документации на оборудование телеметрических систем [171–174]. В большинстве случаев допустимое значение магнитной проницаемости μ по ГОСТ не должно превышать 1,01. При несоблюдении требуемых параметров возможно отклонение бура от заданной траектории, приводящее к невыполнению поставленной задачи.

Кроме того, важными требованиями, предъявляемыми к элементам телеметрических систем, являются коррозионная стойкость и износостойкость материалов, используемых для их изготовления. Высокая интенсивность изнашивания изделий обусловлена активным воздействием абразивных частиц отработанной породы и коррозионной среды (бурового раствора). Во многих случаях оборудование выходит из строя в результате гидроабразивного изнашивания (рисунок 5.4).

Упрочнению подвергали одну сторону торцевой поверхности корпуса, изготовленного из стали 12Х18Н9Т.

На основании результатов проведенного исследования было выбрано соотношение компонентов порошковой смеси (аморфного бора, смачивающего компонента (Cr) и флюса) – 40:10:50.

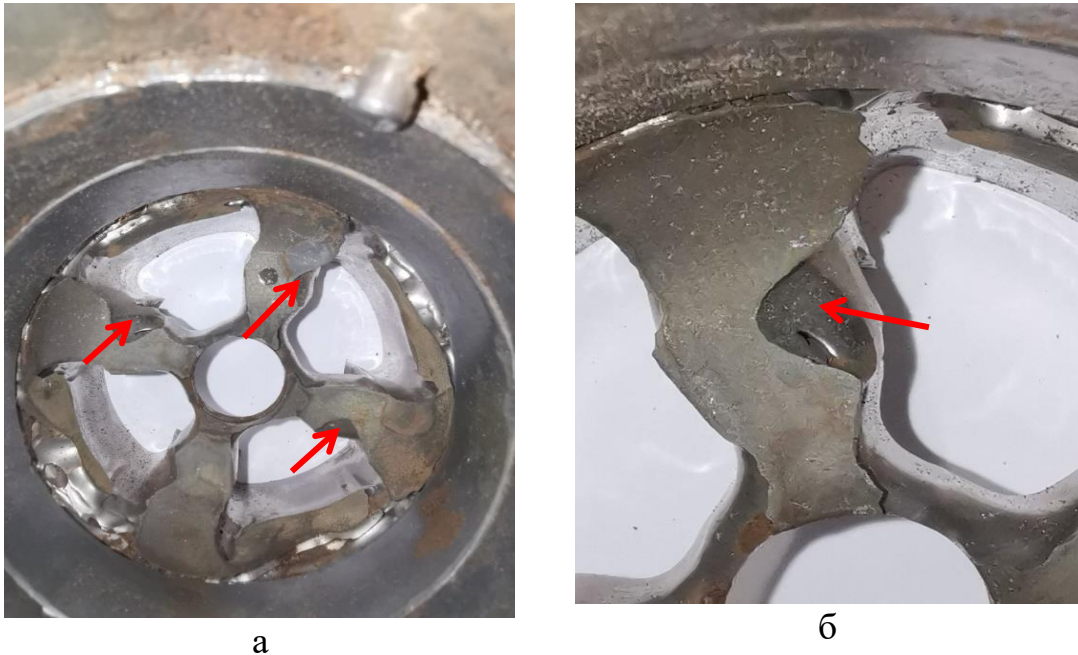


Рисунок 5.4 – Изображения изношенных поверхностей корпуса клапана телеметрической системы. Стрелками указаны зоны поверхностного разрушения

Компоненты выбирали таким образом, чтобы объемная доля упрочняющей фазы в наплавленном слое достигала не менее 85 %. Электронно-лучевая наплавка осуществлялась по следующему технологическому режиму: энергия пучка электронов – 1,4 МэВ, ток пучка – 23 мА, продольная скорость перемещения заготовки – 10 мм/с.

Износостойкость изделий, упрочненных по технологии вневакуумной электронно-лучевой обработки борсодержащих порошковых смесей с добавкой хрома, сравнивали со свойствами деталей телеметрической системы, изготовленных по используемой на предприятии технологии. В настоящее время в ООО «Эксперт-НефтеГаз» для упрочнения корпусов применяется технология детонационного напыления твердого сплава. Толщина получаемых таким образом слоев составляет не более 300 мкм.

Изображения детали и упрочняемых участков представлены на рисунке 5.5.

Промышленные испытания показали, что износостойкость элементов корпуса клапана телеметрической системы, упрочненных по разработанной в диссер-

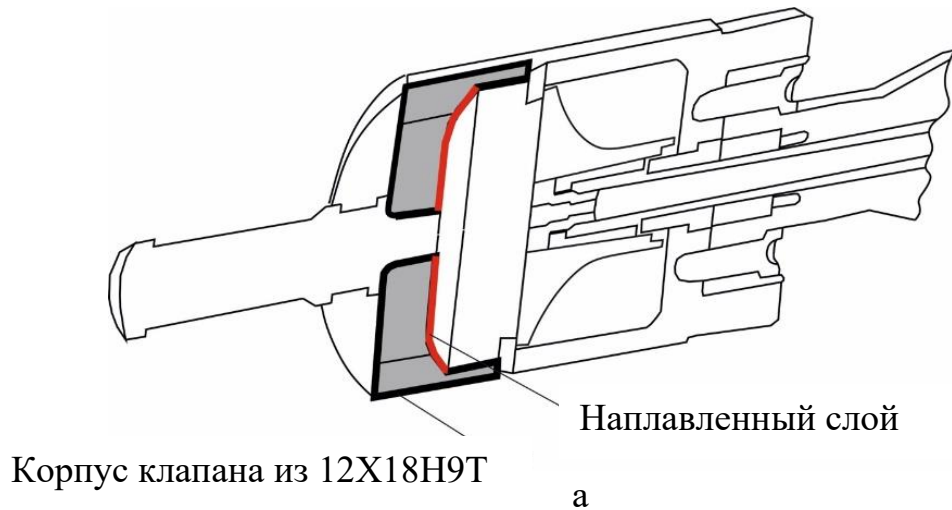


Рисунок 5.5 – Чертеж (а), модель (б) и снимок (в) кожуха клапана телеметрической системы. Стрелками указана упрочняемая поверхность (в)

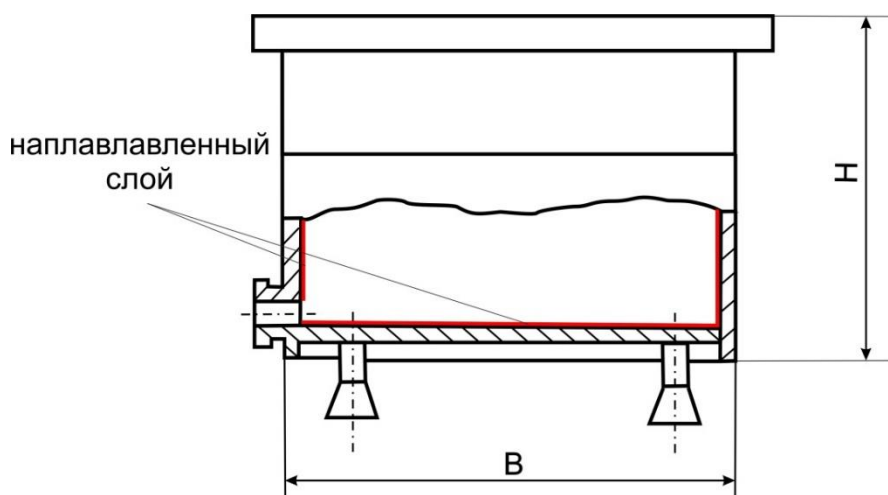
тации технологии, в 2,5 раза выше по сравнению с деталями, обработанными по используемой на предприятии технологии. Значение магнитной проницаемости μ_v упрочненного слоя, полученного по предлагаемой технологии, в 3,75 раза ниже, чем магнитная проницаемость покрытий, сформированных детонационным методом. Коррозионная стойкость наплавленных слоев в 1,8 раза выше по сравнению с применяемой аустенитной сталью.

В отличие от твердосплавного покрытия наплавленные электронным лучом слои в процессе эксплуатации оборудования от основного металла не

отслаивались. Акт промышленных испытаний поверхностно упрочненных изделий представлен в приложении Б.

5.1.3 Модифицирование внутренних поверхностей гальванических ванн

На основании результатов проведенных исследований были предложены практические рекомендации по защите внутренних поверхностей гальванических ванн, применяемых для химической и электрохимической обработки изделий, производимых Новосибирским заводом радиодеталей «Оксид». В качестве рабочих сред в этих ваннах используют слабокислые, нейтральные или щелочные растворы. Стенки ванн выполняются из хромоникелевой аустенитной стали, в частности, из стали 12Х18Н9Т. Выбор материала связан с коррозионной стойкостью и парамагнитностью хромоникелевых сталей. Конструкция оборудования определяется требованиями заказчика. Пример малогабаритной ванны приведен на рисунке 5.6.



H-высота,(1500 мм)
B- ширина,(1000 мм)
Вместимость ванны 100 литров

Рисунок 5.6 – Схема гальванической ванны для полировки изделий, применяемая на АО НЗР «Оксид»

Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошка аморфного бора и хрома (10 мас. %) на стенках гальванической ванны были сформированы защитные слои (на рисунке 5.6 обозначены красным цветом). Основная цель поверхностного легирования стенок гальванических ванн заключалась в повышении коррозионной стойкости конструкций и обеспечении магнитной проницаемости μ_v на уровне не выше 1,01. В процессе эксплуатации ванн происходит постепенное окисление стенок, приводящее к нарушению герметичности конструкции. При этом под действием электрического тока со временем теряется парамагнитность нержавеющей стали, что может вызвать сбой работы всей электрохимической системы и привести к побочным химическим реакциям в процессе электролиза [175, 176].

Промышленные испытания показали, что стойкость к коррозии стенок гальванической ванны, обработанной по предлагаемой технологии, в 2 раза выше по сравнению с ванной без дополнительной поверхностной защиты. Магнитная проницаемость наплавленного слоя, полученного по предлагаемой технологии, в 1,5 раза ниже, чем значение μ исходной нержавеющей стали. При исследовании оборудования после опытной эксплуатации отслоения наплавленных слоев не наблюдалось. Акт промышленных испытаний гальванических ванн представлен в приложении В.

5.2 Использование результатов исследований в учебном процессе

Полученные в диссертационной работе результаты используются в Новосибирском государственном техническом университете при реализации учебного процесса на механико-технологическом факультете. Материалы исследований включены в лекционные курсы и лабораторные работы, связанные с подготовкой магистрантов по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов», бакалавров по направлениям 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов», по дисциплинам «Материаловедение», «Прогрессивные материалы и технологии»,

«Триботехнические материалы», «Высокоэнергетические методы обработки», «Электронные ускорители» и др. Акт, свидетельствующий об использовании результатов исследований в учебном процессе, представлен в приложении Г.

Выводы по главе 5

Вневакуумная электронно-лучевая наплавка борсодержащих порошковых смесей является высокоэффективным технологическим процессом, обеспечивающим формирование на заготовках из аустенитных хромоникелевых сталей поверхностно-легированных защитных слоев толщиной до 3 мм. Проведенные в диссертационной работе исследования позволили оптимизировать технологический процесс поверхностного упрочнения стальных изделий при сохранении магнитной проницаемости легированного материала на уровне $\mu_b \leq 1,01$.

1. Изделия, упрочненные с использованием технологии электронно-лучевой наплавки пучками электронов, выведенными в воздушную атмосферу, характеризуются повышенной стойкостью в условиях абразивного изнашивания, термического и коррозионного воздействия. На примере литейной пресс-формы показана возможность повышения износостойкости сплава в 2,2 раза по сравнению с изделиями, упрочненными по стандартной технологии, включающей закалку и низкий отпуск. Результатом поверхностного упрочнения элементов клапана телеметрической системы по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей является повышение износостойкости материала в 2,5 раза по сравнению с аналогичными изделиями, упрочненными методом детонационного нанесения твёрдосплавных покрытий. Обоснованные в работе технические решения рекомендованы для использования в ООО «Центр технологий литья», «ООО ЭкспертНефтеГаз» и АО Новосибирский завод радиодеталей «Оксид».

2. Результаты проведенных исследований используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ по

дисциплинам «Материаловедение», «Прогрессивные материалы и технологии», «Триботехнические материалы», «Высокоэнергетические методы обработки», и «Электронные ускорители».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов, полученных при выполнении диссертационной работы, позволяет сделать следующие выводы.

1. Технологическими параметрами, оказывающими наиболее существенное влияние на структуру, морфологию и качество упрочненного слоя, являются величина тока пучка электронов и доля смачивающего компонента, содержащегося в наплавочной порошковой смеси. При повышении силы тока пучка на 1 мА приводит к увеличению толщины модифицированного слоя примерно на 10 % и уменьшению объемной доли боридов железа и хрома в структуре слоев. Наиболее высоким комплексом свойств характеризуются слои, сформированные при токе наплавки 23 мА.

2. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошка аморфного бора в отсутствие смачивающего компонента на заготовки из хромоникелевых аустенитных сталей нецелесообразна, поскольку приводит к формированию неоднородных по строению дефектных поверхностных слоев толщиной ~ 1 мм, содержание бора в которых не превышает 2 мас. %. Наплавка порошковых смесей «аморфный бор – смачивающий компонент (*Cr, Fe, Ni*)» сопровождается формированием поверхностно легированных слоев толщиной до 3 мм, содержащих ~ 6 мас. % бора.

3. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей «*B – Me (Cr, Fe, Ni)*» на заготовки из хромоникелевой аустенитной стали сопровождается формированием гетерофазной градиентной структуры, представляющей композицию боридов (*Fe, Cr*)₂*B*, *Cr*₂*B* и γ -твердого раствора на основе *Fe* и *Ni*. Микротвердость поверхностно-упрочненного материала, сформированного при реализации базового режима наплавки, составляет ~ 1300 *HV*.

4. При наплавке порошковых смесей, содержащих аморфный бор в сочетании с 5–10 мас. % хрома, формируется гетерофазная структура, основными составляющими которой являются кристаллы боридов дихрома и легированных боридов железа, распределенные в эвтектической матрице. В сплаве, полученном из порошковой смеси, содержащей 20 мас. % хрома, формируется структура

дендритного типа с мелкими кристаллами борида хрома Cr_2B . Увеличение в наплавочной смеси количества порошка хрома до 30 мас. % сопровождается формированием поверхностно легированного сплава, основной структурной составляющей в котором является твёрдый раствор, характеризующийся низким уровнем прочностных свойств и высокой пластичностью.

5. Наиболее высокий уровень износостойкости поверхностно легированных материалов при воздействии закрепленных и нежестко закрепленных частиц абразива, а также в условиях гидро- и газоабразивного изнашивания обеспечивает режим, основанный на электронно-лучевой наплавке смеси аморфного бора и 10 мас. % хрома при токе пучка электронов 23 мА. Стойкость наплавленных материалов при трении о закрепленные и нежестко закрепленные частицы абразива возрастает в 5–6 раз. По сравнению со сталью 12Х18Н9Т износостойкость полученных в работе сплавов в условиях газоабразивного воздействия (при угле атаки 15 градусов) и гидроабразивного изнашивания (при угле атаки 20 градусов) увеличилась в 6 и 2 раза соответственно. Максимальными значениями износостойкости характеризуются поверхностные слои, содержащие кристаллы борида хрома Cr_2B и сложные бориды $(Fe, Cr)_2B$, распределенные в окружающей их пластичной матрице из твердого раствора.

6. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка борсодержащих материалов позволяет сохранить, а в ряде случаев повысить уровень коррозионной стойкости заготовок из хромоникелевой стали в кипящей концентрированной азотной и ингибированной серной кислотах. Лучшими свойствами обладает сплав, полученный в процессе электронно-лучевой наплавки порошковой смеси «аморфный бор–10 мас. % хрома». Модифицированный таким образом материал в азотнокислом растворе корродирует со скоростью 0,02 мм/год (при скорости коррозии стали 12Х18Н9Т 0,05 мм/год). В серной кислоте скорость его коррозии составила 0,81 мм/год, что в 1,7 раза ниже по сравнению со сталью 12Х18Н9Т.

7. Величина магнитной проницаемости (μ) сплавов, сформированных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошков аморфного бора и 5–30 мас. % хрома, не превышает 1,01, что соответствует требованиям, предъявляемым

к немагнитным материалам. Добавление в наплавочные смеси порошков железа и никеля приводит к увеличению магнитной проницаемости поверхностно модифицированных материалов. Слои, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси аморфного бора и хрома, могут быть рекомендованы в качестве парамагнитных покрытий для изделий, к которым в связи с условиями эксплуатации предъявляются особые требования по уровню магнитных свойств.

8. Формирование в процессе электронно-лучевой наплавки слоев, прочно связанных с основным металлом, сопровождается охрупчиванием поверхностно упрочненной стали. Ударная вязкость модифицированного электронным пучком материала в 2 раза ниже по сравнению с заготовками из стали 12Х18Н9Т. Фрактографические исследования изломов свидетельствуют о высоком уровне адгезионных свойств поверхностно легированных слоев, отсутствии в сплавах пор и отслоений.

9. На основании результатов проведенных исследований разработана технология электронно-лучевого упрочнения рабочих поверхностей литейной пресс-формы. Промышленные испытания показали более чем двукратный рост износостойкости разработанного сплава по сравнению с материалом, упрочненным по типовой технологии (закалка в сочетании с низким отпускком). Результатом поверхностного упрочнения элементов клапана телеметрической системы по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки борсодержащих порошковых смесей является повышение износостойкости материала в 2,5 раза по сравнению с аналогичными изделиями, упрочненными методом детонационного нанесения твердосплавных покрытий. Промышленные испытания показали, что стойкость к коррозии стенок гальванической ванны, обработанной по предлагаемой технологии, в 2 раза выше по сравнению с ванной без дополнительной поверхностной защиты. Магнитная проницаемость наплавленного слоя, полученного по предлагаемой технологии, в 1,5 раза ниже, чем значение μ исходной хромоникелевой стали.

10. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при реализации

образовательных программ бакалавриата и магистратуры по направлению «Материаловедение и технологии материалов».

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, позволяют рекомендовать полученные материалы для формирования многофункциональных защитных слоев на поверхностях деталей, работающих в коррозионных средах и/или при воздействии абразивных частиц. Кроме этого, эти слои могут быть рекомендованы в качестве парамагнитных покрытий для изделий, к которым в связи с условиями эксплуатации предъявляются особые требования по уровню магнитной проницаемости.

К изделиям, работающим в таких условиях, можно отнести детали и узлы телеметрической системы, применяемой при бурении нефтяных скважин, гальванические ванны, детали систем для химической и атомной промышленности. Повышенная толщина слоев, сформированных с использованием метода наплавки электронным лучом, позволяет реже выводить оборудование из эксплуатации, что существенно снижает затраты на восстановление рабочих поверхностей деталей.

Структурные исследования, представленные в работе, показали, что в процессе наплавки порошковых смесей на основе аморфного бора и хрома 10 мас.% формируются слои характеризующиеся высокой твердостью, высокой износостойкостью в различных условиях изнашивания, высокой коррозионной стойкостью, а также магнитной проницаемостью (μ) $\leq 1,01$. При дальнейшем развитии темы исследования, следует обратить внимание на факторы, обеспечивающие равномерное распределение данных упрочняющих фаз по всей глубине сформированного слоя и возможности повышения трещиностойкости материала. Одним из направлений дополнительных исследований, связанных с результатами, полученными в данной работе, является выявление влияния разных видов термической обработки на структуру и свойства сформированных слоев. Дополнительное воздействие на материал, вероятно, приведет к снижению уровня внутренних напряжений, коагуляции дисперсных частиц в эвтектической матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пути повышения прочности металла. – Текст : электронный // Энциклопедия по машиностроению *XXL*: оборудование, материаловедение, механика : [сайт]. – URL: <https://mash-xxl.info/info/613670/> (дата обращения: 17.09.2020).
2. Тушинский, Л. И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий : монография / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 199 с. – Текст : непосредственный.
3. Остапенко, Н. Н. Технология металлов : учебник / Н. Н. Остапенко, Н. Н. Кропивницкий. – Москва : Высшая школа, 1970. – 344 с. – Текст : непосредственный.
4. Боярцева, В. К. Защита металлов от коррозии: современные технологии покрытий / В. К. Боярцева. – Текст : непосредственный // Металлургический бюллетень. – 2003. – № 7. – С. 8–12.
5. ГОСТ 5632-2014. Стали высоколегированные и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. – Москва : Изд-во Стандартиформ, 2014. – 40 с. – Текст : непосредственный.
6. Лахтин, Ю. М. Материаловедение : учебник / Ю. М. Лахтин. – Москва : Машиностроение, 1990. – 326 с. – Текст : непосредственный.
7. ГОСТ 10702–2016. Прокат сортовой из конструкционной нелегированной и легированной стали для холодной объемной штамповки. Общие технические условия = *The bars of structural non-alloy and alloy steel for cold die forming. General specifications*. : межгосударственный стандарт : утв. и введ. в действие ФГУП ЦНИИчермет им. И. П. Бардина 25 окт. 2016 г. № 92-П : переизд. : дата введ. 2017-10-01. – Москва : Стандартиформ, 2017. – 47 с. – Текст : непосредственный.
8. Сагарадзе, В. В. Упрочнение и свойства аустенитных сталей / В. В. Сагарадзе, А. И. Уваров. – Екатеринбург : УрО РАН, 2013. – 720 с. – ISBN 978-5-7691-2334-4. – Текст : непосредственный.
9. Гуляев, А. П. Металловедение : учебник / А. П. Гуляев. – 3-е изд. – Москва : Металлургия, 1986. – 538 с. – Текст : непосредственный.

10. Cullity, B. D. *Diamagnetism and Paramagnetism in Introduction to Magnetic Materials* / B. D. Cullity, C. D. Graham. – 2nd ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2009. – ISBN 978-0-471-47741-9. – Text : direct.
11. Lazurik, V. EMID : Electron-Material Interaction Database / V. Lazurik, N. Tabata. – Text : direct // Archive edition of Irps bulletin. – 2000. – Vol. 14, iss. 2-3. – P. 8.
12. Томашов, Н. Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – Москва : Металлургия, 1973. – 232 с. – Текст : непосредственный.
13. Богданов, А. И. Формирование структуры и свойств слоистых покрытий системы *Ni–Al* на поверхности стальных изделий машиностроения : автореф. дис. канд. техн. наук : 05.16.09 / Богданов Артём Игоревич ; [Место защиты: Волгогр. гос. техн. ун-т]. – Волгоград, 2012. – 19 с. – Текст : непосредственный.
14. Колчанов, Л. А. Сварочное производство / Л. А. Колчанов. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2002. – 512 с. – Текст : непосредственный.
15. Мотяхов, М. А. Электродуговая сварка / М. А. Мотяхов. – Москва : Высшая школа, 1975. – 480 с. – Текст : непосредственный.
16. Химушин, Ф. Ф. Нержавеющие стали / Ф. Ф. Химушин. – Москва : Металлургия, 1976. – 800 с. – Текст : непосредственный.
17. Бородулин, Г. М. Нержавеющая сталь / Г. М. Бородулин. – Москва : Металлургия, 1973. – 320 с. – Текст : непосредственный.
18. Ульянин, Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы. Справочник / Е. А. Ульянин. – Москва : Металлургия, 1991. – 256 с. – Текст : непосредственный.
19. Гольдштейн, М. И. Специальные стали / М. И. Гольдштейн, С. В. Грачев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : МИСИС, 1999. – 408 с. – Текст : непосредственный.
20. Бабаков, А. А. Коррозионностойкие стали и сплавы / А. А. Бабаков., М. В. Приданцев. – Москва : Металлургия, 1971. – 319 с. – Текст : непосредственный.
21. Грилихес, С. Я. Электролитические и химические покрытия: теория и практика / С. Я. Грилихес, К. И. Тихонов. – Ленинград : Химия, 1990. – 288 с. – ISBN 5-7245-0533-9. – Текст : непосредственный.

22. Братухин, А. Г. Высокопрочные коррозионностойкие стали современной авиации / А. Г. Братухин. – Москва : МАИ, 2006. – 656 с. – Текст : непосредственный.
23. Вороненко, Б. И. Современные коррозионностойкие аустенитно-ферритные стали (обзор) / Б. И. Вороненко. – Текст : непосредственный // МиТОМ. – 1997. – Т. 10. – С. 20–29
24. Бараз, В. Р. Нержавеющие аустенитные стали для высокопрочных и релаксационных упругих элементов и медицинских инструментов / В. Р. Бараз, С.В. Грачев. – Текст : непосредственный // МиТОМ. – 1982. – Т. 7. – С. 54–55.
25. Бараз, В. Р. Термомеханическое упрочнение стабильных и метастабильных аустенитных сталей / В. Р. Бараз, С. В. Гладковский, Е. А. Ишина. – Текст : непосредственный // МиТОМ. – 2005. – Т. 606, № 12. – С. 24–27.
26. *Koumatos, K. A theoretical investigation of orientation relationships and transformation strains in steels / K. Koumatos, A. Muehlemann. – Text : direct // Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances. – 2017. – Vol. 73, iss. 2. – P. 115–123.*
27. Современные коррозионностойкие стали и сплавы для сред различной агрессивности / Э. Г. Фельдгандлер, Н. А. Сорокина, Т. В. Свистунова, Ф. Л. Левин // Проблемы современной металлургии: сб. трудов под ред. Н. П. Лякишева – 1983. – С. 160–168. – Текст : непосредственный.
28. Бубнов, В. А. Механизм перехода аустенита в мартенсит при холодной пластической деформации аустенитных сталей / В. А. Бубнов. – Текст : непосредственный // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2018. – № 11 (704). – С. 14–19.
29. Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо–высокоуглеродистый феррохром–борид никеля» в условиях абразивного изнашивания / Е. С. Караимчук, В. А. Маслюк, А. А. Мамонова, С. А. Умерова. – Текст : непосредственный // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2020. – № 1. – С. 55–64.

30. Каблов, Е. Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е. Н. Каблов. – Москва : Машиностроение, 1998. – 463 с. – Текст : непосредственный.
31. *Ren Y.J., Zeng C.L. Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process / Y. J. Ren, C. L. Zeng. – Text : direct // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 171, iss. 2. – P. 778–782.*
32. Послойная лазерная наплавка металлических порошков: аналитическая теория и эксперимент / В. В. Васильцов, М. Г. Галушкин, И. Н. Ильичев [и др.]. – DOI 10.18698/2308-6033-2012-6-227. – Текст : непосредственный // Вестник МГТУ им. Н. Э. Баумана. – 2012. – № 6 (6). – С. 24–26.
33. Арзамасов, В. Б. Материаловедение и технология конструкционных материалов / В. Б. Арзамасов. – Москва : Академия, 2007. – 538 с. – Текст : непосредственный.
34. *Weiss, B. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel / B. Weiss, R. Stickler. – Text : direct // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1972. – Vol. 3, iss. 4. – P. 851–866.*
35. *Edeleanu, C. Effect of diffusion on corrosion of metals by fused salts / C. Edeleanu, J. G. Gibson, J. E. Meredith. – Text : direct // Journal of the Iron and Steel Institute. – 1960. – № 1. – P. 59–61.*
36. Степанов, С. И. Коррозия сталей и никельхромистых сплавов в смесях расплавленных хлоридов / С. И. Степанов, Е. Б. Качина-Пулло. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35, № 8. – С. 1852–1855.
37. *Ozeryanaya, I. N. Corrosion of metals by molten salts in heat treatment processes / I. N. Ozeryanaya. – Text : direct // Metal Science and Heat Treatment. – 1985. – Vol. 27, iss. 3. – P. 184–188.*
38. *Oryshich, I. V. Effect of chromium, aluminum, and titanium on the corrosion resistance of nickel in molten sodium sulfate and chlorid / I. V. Oryshich. – Text : direct // Metal Science and Heat Treatment. – 1985. – Vol. 27, iss. 3. – P. 218–222.*
39. *Oryshich, I. V. Influence of molybdenum, tungsten, and cobalt on the corrosion of high temperature strength nickel alloys in molten salts / I. V. Oryshich, O. S.*

Kostyrko. – Text : direct // Metal Science and Heat Treatment. – 1985. – Vol. 27, iss. 10. – P. 740–746.

40. Гринберг, Б. А. Интерметаллиды Ni_3Al и $TiAl$: микроструктура, деформационное поведение / Б. А. Гринберг. – Екатеринбург : УрО РАН, 2002. – 358 с. – Текст : непосредственный.

41. Косолапова, Т. Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений : справочник / Т. Я. Косолапова. – Москва : Metallurgiya, 1986. – 928 с. – Текст : непосредственный.

42. Погодин, В. П. Межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание нержавеющей сталей в водных средах : монография / В. П. Погодин, В. Л. Богоявленский, В. П. Сентюрев. – Москва : Атомиздат. – 1970. – 424 с. – Текст : непосредственный.

43. Ульянин, Е. А. Коррозионностойкие стали и сплавы : справочник / Е. А. Ульянин. – Москва : Metallurgiya. – 1991. – 256 с. – ISBN 5-229-00808-3. – Текст : непосредственный.

44. *Microstructure formation and abrasive wear resistance of a boron-modified superduplex stainless steel produced by spray forming / J. Soyama, G. Zepon, T. P. Lopes, L. Beraldo [et. al.]. – Text : direct // Journal of Materials Research. – 2016. – Vol. 31, iss. 19. – P. 2987–2993.*

45. *Zong, X. A study of the microstructures and performance of chromium boride coatings on AISI 52100 steel / X. Zong, W. Jiang, Z. Fan. – Text : direct // Materials and technology. – 2018. – Vol. 52, iss. 2. – P. 225–229.*

46. *Morphology, crystallography and defects of the intermetallic χ phase precipitated in a duplex ($\delta + \gamma$) stainless steel / A. Redjaïmia, A. Prout, P. Donnadieu, J. P. Morniroli. – Text : direct // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, iss. 7. – P. 2371–2386.*

47. *Joubert, J. M. Crystal chemistry and Calphad modelling of the χ phase / J. M. Joubert, M. Phejar. – Text : direct // Progress in Materials Science. – 2009. – Vol. 54, iss.7. – P. 945–980.*

48. *Modelling and characterization of chi-phase grain boundary precipitation during aging of Fe–Cr–Ni–Mo stainless steel* / W. Xu, D. San Martin, P. E. J. Rivera Diazdel Castillo, S. van der Zwaag. – Text : direct // *Materials Science and Engineering A*. – 2007. – Vol. 467, iss. 1 – 2. – P. 24–32.
49. *Atmani, H. Stress corrosion cracking of 304L stainless steel in molten salts media* / H. Atmani, J. J. Rameau. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 1984. – Vol. 24, iss. 4. – P. 279–285.
50. Белый, А. В. Влияние режимов ионно-лучевого азотирования на структуру, микротвердость и магнитные свойства диффузионного слоя на аустенитной стали / А. В. Белый, В. А. Кукареко, С. Г. Сандомирский. – Текст : непосредственный // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2009. – № 3. – С. 9–14.
51. *Atmospheric electron-beam surface alloying of titanium with tantalum* / M. G. Golkovski, I. A. Bataev, A. A. Bataev, A. A. Ruktuev, T. V. Zhuravina, N. K. Kuksanov, R. A. Salimov, V. A. Bataev. – Text : direct // *Materials Science & Engineering A*. – 2013. – Vol. 578. – P. 310–317.
52. *Structural variations, relationships and properties of M_2B metal borides* / A. K. Iyer, Y. Zhang, J. P. Scheifers, B. P. T. Fokwa. // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2019. – № 270. – P. 618 – 635.
53. ГОСТ 9.039-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы = *Unified system of corrosion and ageing protection Corrosive aggressiveness of atmosphere* : дата введ. 1976-01-01 / разработан Государственным комитетом СССР по стандартам. – Москва : Изд-во стандартов, 1991. – Текст : непосредственный.
54. *Multilayer regulation of atomic boron nitride films to improve oxidation and corrosion resistance of Cu* / S. Ren, M. Cui, J. Pu, Q. Xue, L. Wang. – Text : direct // *ACS applied materials & interfaces*. – 2017. – Vol. 9, iss. 32. – P. 27152–27165.
55. *Characterization and corrosion resistance of boron-containing-austenitic stainless steels produced by rapid solidification techniques* / G. Y. Koga, L. B. Otani, A. M. B. Silva, V. Roche [et al.]. – Text : direct // *Materials*. – 2018. – Vol. 11, iss. 11. – Art. 2189.

56. Inoue, A. *Bulk amorphous FC20 (Fe-C-Si) alloys with small amounts of B and their crystallized structure and mechanical properties* / A. Inoue, X. M. Wang. – Text : direct // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48, iss. 6. – P. 1383–1395.

57. Filonenko, N. Y. *The Physical and Thermodynamic Functions of Borides* // *Physics and Chemistry of Solid State.* – 2017. – T. 18. – № 1. – С. 58–63.

58. Koga, G.Y. *Production and Corrosion Resistance of Thermally Sprayed Fe-Based* / G. Y. Koga, Junior A. M. Jorge, V. Roche, R. P. Nogueira [et al.]. – Text : direct // *Metallurgical and Materials Transactions A.* – 2018. – Vol. 49, iss. 10. – P. 4860–4870.

59. *Raising the Resistance of Chromium-Nickel Steel to Hydroabrasive Wear by Non-Vacuum Electron-Beam Cladding with Boron* / E. G. Bushueva, B. E. Grinberg, V. A. Bataev, E. A. Drobyaz. – Text : direct // *Metal Science and Heat Treatment.* – 2019. – Vol. 60, iss. 9. – P. 641–644.

60. Борирование малоуглеродистой стали = *Boriding of mild steel* : монография / А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, М. А. Гурьев, М. Шунчи, О. А. Власова. – Роли : *Lulu Press, Inc*, 2015. – 141 с. – ISBN: 978-1-326-44286-6. – Текст : непосредственный.

61. Выбор состава обмазки для борирования стали 20 при микродуговом нагреве / Л. В. Давидян, В. В. Дука, В. В. Федосов, С. В. Приходько. – Текст : непосредственный // *Молодой исследователь Дона.* – 2018. – № 2 (11). – С. 26–29.

62. Кеддам, М. Моделирование кинетики борирования стали *AISI D2* с использованием двух разных подходов / М. Кеддам, М. Кулька. – Текст : непосредственный // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2019. – № 12. – С. 13–20.

63. *First-principles investigation of Cr-doped Fe₂B: Structural, mechanical, electronic and magnetic properties* / X. Wei [et al.]. – DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.02.004. – Text : direct // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2018. – Vol. 456. – P. 150–159.

64. *Thermophysical properties of austenitic stainless steel containing boron carbide in a solid state* / T Takai, T. Furukawa, H. Yamano [et al.] – DOI: 10.1299/mej.20-

00540. – Text : direct // *Mechanical engineering journal*. – 2021. – Vol. 8, iss. 4. – Art. 20-00540.

65. Морфология боридов железа в поверхностном слое, наплавленном электронным лучом / И. А. Батаев, Н. В. Курлаев, О. Г. Ленивцева и др. – Текст : непосредственный // *Обработка металлов: технология, оборудование, инструменты*. – 2012. – № 1 (54). – С. 80–84.

66. Методы исследования материалов: Структура, свойства и процессы нанесения неорганических покрытий : учебное пособие / Л. И. Тушинский, А. В. Плохов, А. О. Токарев, В. И. Синдеев. – Москва : Мир, 2004. – 384 с. – ISBN 5-03-003572-9. – Текст : непосредственный.

67. Пантелеенко, Ф. И. Восстановление деталей машин / Ф. И. Пантелеенко, В. П. Лялякин, В. П. Иванов. – Москва : Машиностроение, 2003. – 672 с. – ISBN 5-217-03188-3. – Текст : непосредственный.

68. Машков, Ю. К. Трибология конструкционных материалов: учеб. пособие / Ю. К. Машков. – Омск : Изд-во ОмГТУ, 1996. – 304 с. – Текст : непосредственный.

69. Белюк, С. И. Электронно-лучевая порошковая металлургия в вакууме: оборудование, технология и применение. – Текст : непосредственный / С. И. Белюк, В. Е. Панин // *Физическая мезомеханика*. – 2002. – № 5. – С. 99–104.

70. Разработка комплексной методики борирования нержавеющей стали концентрированными потоками энергии / Ю. Ф. Иванов А. Д. Тересов, Е. А. Петрикова, О. В. Иванова, Д. А. Романов. – Текст : непосредственный // *Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of Radiation with Solids* : материалы 13 междунар. конф., Минск, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. – Минск : БГУ, 2019. – С. 251–254.

71. Григорьянц, А. Г. Методы поверхностной лазерной обработки : учеб. пособие для вузов : в 7 кн. / А. Г. Григорьянц, А. В. Сафонов. – Москва : Высшая школа, 1987. – Текст : непосредственный.

72. Дашеев, Д. Э. Особенности электронно-лучевого борирования низкоуглеродистых сталей в вакууме / Д. Э. Дашеев, Н. Н. Смирнягина, В. М. Халтанова.

– Текст : непосредственный // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. – 2011. – № 3. – С. 195–199.

73. Борирование малоуглеродистой стали / А. М. Гурьев, Б. Д. Лыгденов, М. А. Гурьев, Мэй Шунчи, О. А. Власова – Текст : непосредственный // Наука и образование Большого Алтая. Современные проблемы материаловедения / нанотехнологии. – 2015. – № 2. – С. 97–153.

74. Григорьянц, А. Г. Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. – Москва : Машиностроение, 1989. – 304 с. – Текст : непосредственный.

75. Бирюков, В. П. Повышение износостойкости поверхностей трения при лазерном борировании / В. П. Бирюков. – Текст : непосредственный // Трение и смазка в машинах и механизмах. – 2011. – № 8. – С. 30–34.

76. Коррозионная стойкость материалов, полученных электронно-лучевой наплавкой порошковых Fe-Cr-Ni-Ti-смесей / Е. А. Дробяз, М. Г. Голковский, И. К. Чакин и др. – Текст : непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2021. – № 12. – С. 48–53.

77. Повышение износостойкости хромоникелевой стали при гидроабразивном воздействии методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки бора / Е. Г. Бушуева, Б. Е. Гринберг, В. А. Батаев, Е. А. Дробяз. – Текст : непосредственный // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2018. – № 10. – С. 26–30.

78. Рыкалин, Н. Н. Основы электронно-лучевой обработки материалов / Н. Н. Рыкалин, И. В. Зуев, А. А. Углов – Москва : Машиностроение, 1978. – 239 с. – Текст : непосредственный.

79. Закалка поверхностного слоя среднеуглеродистой стали с использованием энергии релятивистских электронов / И. М. Полетика М. В. Перовская, А.Н. Калинин, Р.А. Салимов. – Текст : непосредственный // Перспективные материалы. – 2006. – №. 2. – С. 73-79.

80. Структура и механические свойства металла вневакуумной электронно-лучевой наплавки до и после термической обработки / И. М. Полетика, Т. А. Крылова. – Текст : непосредственный // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2008. – № 4 (40). – С. 44–53.

81. Структура и свойства поверхностных слоев, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей меди и бора / К. И. Эмурлаев, М. Г. Голковский, Н. В. Степанова, З. Б. Батаева. – Текст : непосредственный // *Металлург*. – 2021. – № 11. – С. 62–68.

82. *Fominskii, L. P. Preparation of powder coatings by relativistic electron beam cladding / L. P. Fominskii, V. V. Kazanskii. – Text : direct // Svar. Proizvod. – 1985. – Vol 5. – P. 13–15.*

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

84. *Krivezhenko, D. S. Electron-Beam Cladding of Boron Carbide on Low-alloyed Steel at the Air Atmosphere / D. S. Krivezhenko, I. S. Laptev, T. A. Zimoglyadova. – DOI 10.4028/www.scientific.net/AMM.698.369. – Text : direct // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 698. – P. 369–373.*

85. *Studies on electron beam surface melting of AISI 316 stainless steel and AISI 347 stainless steel / S. Basak, K. K. Sahu, S. K. Sharm, J. D. Majumdar [et al.]. – DOI 10.1016/j.promfg.2016.12.096. – Text : direct // Procedia manufacturing. – 2016. – Vol. 7. – P. 647–653.*

86. *Roos, S. Process Window for Electron Beam Melting of 316LN Stainless Steel / S. L. Roos, E. Rännar. – DOI 10.3390/met11010137. – Text : direct // Metals. – 2021. – Vol. 11, iss. 1. – Art. 137.*

87. Невар Н. Ф. Бор и его влияние на коррозионную стойкость литых изделий / Н. Ф. Невар, Ю. Н. Фасевич, Н. В. Лобановская. – Текст : непосредственный // *Литье и металлургия*. – 2012. – № 3. – С. 66–74.

88. Структурные особенности и износостойкость слоев, сформированных наплавкой самофлюсующегося никелевого сплава и бора электронным лучом, выведенным в воздушную атмосферу / Т. А. Зимоглядова, Е. Г. Бушуева, А. А. Штерцер, Б. Е. Гринберг, Н. Н. Соболева, Е. Коллманнсбергер и [и др.] – DOI 10.17212/1994-6309-2020-22.2-89-103. – Текст : непосредственный // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. – 2020. – Т. 22, № 2. – С. 89–103.

89. ГОСТ 5632–2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки : межгосударственный стандарт : утв. и введ. в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 24 октября 2014 г. № 1431-ст. : дата введ. 2015-01-15. – Москва : Стандартинформ, 2015. – 52 с. – Текст : непосредственный.

90. Голковский, М. Г. Расчет температурных полей и формирование структуры и свойств поверхностных слоев металлов и сплавов при облучении пучком релятивистских электронов : специальности: 01.04.07, 05.16.09 : дис. канд. физ.-мат. наук / М. Г. Голковский. – Томск, 2006. – 277 л. – Текст : непосредственный.

91. ГОСТ 12360–82. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения бора. – Введ. 1983-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1983. – 10 с. – Текст : непосредственный.

92. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников = *Measurements microhardness by diamond instruments indentation* : государственный стандарт Союза ССР : утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 09.01.76 г. № 68 : переизд. : дата введения 1977-01-01 / разработ. Академией наук СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 79 с. – Текст : непосредственный.

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

94. ГОСТ 23.208–79. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов на износостойкость при трении о нежестко закрепленные абразивные частицы = *Ensuring of wear resistance of products. Wear resistance testing of materials by friction against loosely fixed abrasive particles* : межгосударственный стандарт : утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР 29 ноября 1979 г. № 4578 : переизд. : дата введ. 1981-03-01. – Москва : Стандартинформ, 1994. – 4 с. – Текст : непосредственный.

95. Патент № 2509295 Российская Федерация, МПК6 G1N3/56. Установка и способ испытания материалов и покрытий на гидроабразивный износ : №

2012108987/22 : заявл. 11.03.2012 : опубл. 10.03.2014 / Б. Е. Гринберг, А. А. Штерцер ; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН. – 9 с. – Текст : непосредственный.

96. ГОСТ 28818–90. Материалы шлифовальные из электрокорунда. Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введ. 1982-01-01 / разработ. М-вом станкостроит. и инструмент. пром-сти СССР. – Москва : Стандартиформ, 2004. – 11 с. – Текст : непосредственный.

97. ГОСТ 23.201–78. Обеспечение износостойкости изделий. Метод испытания материалов и покрытий на газоабразивное изнашивание с помощью центробежного ускорителя : межгосударственный стандарт : дата введ. 1979-01-01. – Москва : Стандартиформ, 2005. – 9 с. – Текст : непосредственный.

98. ГОСТ 9454–78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатной и повышенных температурах = *Metals. Method for testing the impact strength at low, room and high temperature* : государственный стандарт Союза ССР : утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.04.78 № 1021 : дата введ. 1979-01-01 / разработ. М-вом черной металлургии СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1994. – 12 с. – Текст : непосредственный.

99. ГОСТ 12119.5–98. Методы определения магнитных и электрических свойств. Сталь электротехническая. Метод измерения амплитуд магнитной индукции и напряженности магнитного поля = *Electrical steel. Methods of test for magnetic and electrical properties. Method for measurement of magnetic induction amplitudes and magnetic field intensity* : межгосударственный стандарт : издание официальное : дата введ. 1999-07-01. – Минск : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1998. – 9 с. – Текст непосредственный.

100. IEC 60404-15:2012/AMD1:2016. Amendment 1 – Magnetic materials - Part 15: Methods for the determination of the relative magnetic permeability of feebly magnetic materials / developed by IEC technical committee 68: Magnetic alloys and steels : Publ. Date 2016-12-05. – Geneva : IEC, 2016. – 12 p. – Text : direct.

101. ГОСТ 6032-2017. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии : дата введ. 2018-08-01 / разработ. Межгос. техн. ком. по стандартизации. – Москва : Стандартинформ, 2008. – 36 с. – Текст непосредственный.

102. ГОСТ 1381–73. Уротропин технический. Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введ. 1974–07–01 / разработ. М-вом хим. пром-сти СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1973. – 10 с. – Текст непосредственный.

103. ГОСТ 4204–77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия : государственный стандарт Союза ССР : дата введ. 1978–07–01 / разработ. М-вом хим. пром-сти СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 11 с. – Текст непосредственный.

104. Дробяз, Е. А. Электронно-лучевая наплавка высокопрочных борсодержащих покрытий / Е. А. Дробяз. – Текст : непосредственный // Электронно-лучевая наплавка высокопрочных борсодержащих покрытий : материалы 15 междунар. науч.-техн. Урал. шк.-семинара металлосведов – молодых ученых. – Екатеринбург : УрФУ, 2014. – С. 373–375.

105. Самсонов, Г. В. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. – Москва : Атомиздат, 1975. – 376 с. – Текст : непосредственный.

106. *Ovdina, D. S. Investigation of the surface-hardened layers obtained by electron-beam cladding of boron-containing powders at the air atmosphere / D. S. Ovdina, I. A. Balaganskij, E. G. Bushueva. – Text : direct // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 2051, iss. 1. – Art. 020224.*

107. *Surface hardening of steels with carbon by non-vacuum electron-beam processing / I. A. Bataeva, M. G. Golkovskiib, A. A. Bataeva, A. A. Losinskaya, R. A. Dostovalov [et al.]. – Text : direct // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 164–169.*

108. *Krylova, T. A. Fabrication of Cr-Ti-C composite coating by non-vacuum electron beam cladding / T. A. Krylova, Y. A. Chumakov. – Text : direct // Materials Letters. – 2020. – Vol. 274. – Art. 128022.*

109. Структура и свойства поверхностного слоя высокохромистой аустенитной стали, борированной комплексным электронно-ионноплазменным методом / Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова, А. Д. Тересов, О. С. Толкачев. – DOI 10.26456/pcascnn/2019.11.596. – Текст : непосредственный // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – №. 11. – С. 596–604.

110. Электронно-лучевая вневакуумная наплавка хромсодержащих покрытий на низкоуглеродистую сталь / И. М. Полетика, М. Г. Голковский, М. В. Перовская, Т. А. Крылова. – Текст : непосредственный // Взаимодействие излучений с твердым телом : 7 междунар. конф., Респ. Беларусь, Минск, 26–28 сент. 2007 г. – Минск : Изд-во БГУ, 2007. – Секция 5 : Структура и свойства покрытий. – С. 324–326

111. *A new method for synthesis of binary borides with desired properties / E. A. Malininaa, L. V. Goevaa, G. A. Buzanova, V. V. Avdeeva, N. N. Efimova, Academician N. T. Kuznetsov. – Text : direct // CHEMISTRY. – 2019. – Vol. 487, iss. 2. – P. 180–183.*

112. *Lopez-Bezanilla A. Design principles and physical properties of two-dimensional heterostructured borides / A. Lopez-Bezanilla. – Text : direct // Physical review materials. – 2021. – № 5. – P. 034007-1–034007-7.*

113. *ASTM G77–2017. Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test / developed by Subcommittee: 40 : Publ. Date 01.06.2017. – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2017. – * p. – Text : direct.*

114. Виноградов, В. Н. Абразивное изнашивание / В. Н. Виноградов, Г. М. Сорокин, М. Г. Колокольников. – Москва : Машиностроение, 1990. – 253 с. – Текст : непосредственный.

115. Гаркунов, Д. Н. Триботехника (износ и безызносность) : учебник / Д. Н. Гаркунов – Москва : Изд-во МСХА, 2001. – 616 с. – Текст : непосредственный.

116. *Bushueva, E. G. Structure and properties of the AISI 304 steel surface layers after alloying with boron and Me (Cr, Ni, Fe) by electron beam treatment / E. G.*

Bushueva, P. A. Ryabinkina, V. A Bataev. – Text : direct // AIP Conference Proceedings. – 2019. – Vol. 2167, iss. 1. – Art. 020044.

117. *Ryabinkina, P. Structure and properties of austenitic steel surface-doped with boron / P. Ryabinkina, E. Bushueva, A. Nikulina. – Text : direct // Materials Today: Proceedings. – 2018. – Vol. 11, iss. 1. – P. 436–440.*

118. *Wear resistance increasing of austenitic steel by the surface hardening with titanium carbide / E. Bushueva, P. Kuzina, E. Drobyaza, B. Grinberg. – Text : direct // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 11, iss. 1. – P. 342–347.*

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

120. *Study on W-rich M_3B_2 borides in a 9Cr3W3CoB heat-resistant steel / Ye Liang, Wei Yan, Xianbo Shi, Yanfen Li, Quanqiang Shi, Wei Wang, Yiyin Shan, Ke Yang. – Text : direct // Journal of Materials Research and Technology. – 2021. – Vol. 10. – P. 594–604.*

121. Феллоуз, Дж. Фрактография и атлас фрактограмм : справочник / Дж. Феллоуз ; под ред. М. Л. Бернштейна. – Москва : Metallurgiya, 1982. – 489 с. – Текст : непосредственный.

122. *Non-vacuum electron-beam boriding of low-carbon steel / I. A. Bataev, A. A. Bataev, M. G. Golkovsky, A. Y. Teplykh, V. G. Burov, S. V. Veselov. – DOI 10.1016/j.surfcoat.2012.06.081. – Text : direct // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 207. – P. 245–253.*

123. *Sedriks, A. J. Corrosion of Stainless Steel / A. J. Sedriks. – New York : John Wiley and Sons Inc., 1996. – 233 p. – ISBN 978-0-471-00792-0. – Text : direct.*

124. *Devine, T. M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel / T. M. Devine. – Text : direct // Journal of The Electrochemical Society. – 1979. – Vol. 3. – P. 374–385.*

125. Hall, E. L. *Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels* / E. L. Hall, C. L. Briant. – Text : direct // *Metallurgical Transactions A*. – 1984. – Vol. 15, iss. 5. – P. 793–811.

126. Каспарова, О. В. Межкристаллитная коррозия никелевых сплавов (обзор) / О. В. Каспарова. – Текст : непосредственный // *Защита металлов*. – 2000. – № 6. – С. 575–583.

127. Химическое исследование процессов коррозии нержавеющей стали в расплаве эквимольной смеси NaCl–KCl / А. В. Абрамов, И. Б. Половов, В. А. Волкович [и др.]. – Текст : непосредственный // *Расплавы*. – 2010. – № 2. – С. 1–11.

128. ГОСТ 9.914–91. Единая система защиты от коррозии и старения. Система защиты от коррозии и старения. Стали коррозионно-стойкие аустенитные. Электрохимические методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии = *Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion-resistant austenitic steels. Electrochemical methods for determination of intercrystalline corrosion resistance* : государственный стандарт Союза ССР : утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.05.91 N 759 : введ. впервые : дата введ. 1992-01-01 / разраб. Мвом хим. и нефтеперераб. пром-сти СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 75 с. – Текст : непосредственный.

129. Межкристаллитная коррозия аустенитных сталей / А. Н. Баранова, М. В. Константинова, Е. А. Гусева, М. В. Гречнева. – Текст : непосредственный // *Системы. Методы. Технологии*. – 2015. – № 2. – С. 142–147.

130. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – Москва : *Металлургия*, 1976. – 472 с. – Текст : непосредственный.

131. Степанов, С. И. Коррозия некоторых сталей и никеля в расплавленных хлоридах калия и магния / С. И. Степанов, Е. Б. Качина-Пулло. – Текст : непосредственный // *Журнал прикладной химии*. – 1964. – Т. 37, № 1. – С. 379–383.

132. Коррозия и стационарные потенциалы Ст–3 и никеля в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов / В. П. Кочергин, О. А. Путина,

В. Н. Девяткин, Е. Т. Канаева. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 1975. – № 2. – С. 224–226.

133. Взаимодействие хрома с расплавами хлоридов щелочных металлов в присутствии металлического железа / Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная, Н. Д. Шаманов. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 1974. – № 4. – С. 446–449.

134. Смирнов, М. В. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии / М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 1978. – № 3. – С. 171–209.

135. *Raleigh, D. O. Anodic corrosion rate measurements in LiCl–KCl eutectic–on nickel, molybdenum, and stainless steel / D. O. Raleigh, J. T. White, C. A. Ogden. – Text : direct // Journal of The Electrochemical Society. – 1979. – Vol. 126, iss. 7. – P. 1093–1099.*

136. *Atmani, H. Stress corrosion cracking at constant load of 304L stainless steel in molten NaCl–CaCl₂ at 570°C / H. Atmani, J. J. Rameau. – Text : direct // Corrosion Science. – 1987. – Vol. 27, iss. 1. – P. 35–48.*

137. Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в хлоридных и карбонатных расплавах в условиях термоциклирования / О. П. Пенягина, С. М. Перин, Т. И. Манухина, Н. Д. Шаманова. – Текст : непосредственный // Расплавы. – 1994. – № 3. – С. 71–76.

138. Шаманова, Н. Д. Поверхность хромистых и хромоникелевых сталей после взаимодействия с расплавом хлоридов кальция и натрия / Н. Д. Шаманова, Н. О. Есина. – Текст : непосредственный // Защита металлов. – 1999. – № 1. – С. 49–52.

139. *Abd El-Rahman, H. A. Effect of oxide ion donors on the corrosion and dechromization of stainless steels in KCl–NaCl–BaCl₂ melt / H. A. Abd El-Rahman, A. Baraka, S. A. Abd El-Gwad. – Text : direct // Journal of Applied Electrochemistry. – 1999. – Vol. 29, iss.10. – P. 1205–1210.*

140. *Li, Y. Accelerated corrosion of pure Fe, Ni, Cr and several Fe based alloys induced by ZnCl₂–KCl at 450°C in oxidizing environment / Y. Li, Y. Niu, W. T. Wu. – Text : direct // Materials Science and Engineering. – 2003. – Vol. 1-2. – P. 64–71.*

141. Mohanty, B. P. *Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Pt. 1. Experimental studies* / B. P. Mohanty, D. A. Shores. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 11. – P. 2893–2907.

142. Mohanty, B. P. *Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Pt. 2. Thermochemical model studies* / B. P. Mohanty, D. A. Shores. – Text : direct // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 12. – P. 2909–2924.

143. *Structure and corrosion resistance of the layers formed on chromium-nickel steel by electron beam processing* / E. G. Bushueva, E. A. Mozgunova, E. M. Turlo, K.A. Elizaryev. – Text : direct // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol. 31, iss. 2. – P. 558–561.

144. *Corrosion and wear resistance of coatings produced by nonvacuum electron beam cladding of refractory carbides on low-carbon steel* / T. A. Krylova, K. V. Ivanov, Yu. A. Chumakov, R. V. Trotsenko. – Text : direct // *Inorganic Materials*. – 2020. – Vol. 56, iss. 3. – P. 328–332.

145. *Eddy – current testing of fatigue degradation upon contact fatigue loading of gas powder laser clad NiCrBSi–Cr₃C₂ composite coating* / R. A. Savrai, A. V. Makarov, E. S. Gorkunov, N. N. Soboleva, L. Kh. Kogan [et al.]. – Text : direct // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1915, iss. 1. – Art. 040049.

146. Кочергин, В. П. *Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов : учеб. пособие* / В. П. Кочергин. – Екатеринбург : Изд-во УГУ, 1991. – 304 с. – Текст : непосредственный.

147. Латимер, В. М. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах : монография : пер. с англ.* / В. М. Латимер. – Москва : ИЛ, 1954. – Текст : непосредственный.

148. *Влияние концентрации хрома, температуры и давления CO₂ на коррозионную стойкость насосно-компрессорных труб* / И. В. Костицына, А. Г. Тюрин, В. П. Паршуков, А. И. Бирюков. – Текст : непосредственный // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер.: Химия*. – 2012. – № 13 (272). – С. 30–37.

149. Камалетдинов, Р. С. Обзор существующих методов борьбы с коррозией нефтепромыслового оборудования / Р. С. Камалетдинов. – Текст : непосредственный // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 16–24.

150. Makuch, N. *The importance of phase composition for corrosion resistance of borided layers produced on nickel alloys* / N. Makuch. – Text : direct // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, iss. 22. – P. 1–16.

151. *Perspective: superhard metal borides: a look forward* / G. Akopov, L. E. Pangilinan, R. Mohammadi, R. B. Kaner. – DOI 10.1063/1.5040763. – Text : direct // *APL MATERIALS*. – 2018. – Vol. 6, № 7. – Art. 070901.

152. Bushueva, E. *Influence of chromium concentration on corrosion resistance of surface layers of stainless steel* / E. Bushueva, Y. Turlo, G. Khamgushkeeva. – Text : direct // *MATEC Web of Conferences*. – 2021. – Vol. 340. – Art. 01022.

153. Tanhaei, S. *Effect of cold rolling on the microstructural, magnetic, mechanical, and corrosion properties of AISI 316L austenitic stainless steel* / S. Tanhaei, K. Gheisari, S. R. A. Zaree. – DOI 10.1007/s12613-018-1610-y. – Text : direct // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*. – 2018. – Vol. 25, iss. 6. – P. 630–640.

154. Alinejad, H. *Effects of precipitated phases on the magnetic properties of 2304 duplex stainless steel* / H. Alinejad, M. Abbasi. – DOI 10.1016/j.jmmm.2021.168244. – Text : direct // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 537. – Art. 168244.

155. *Impact of cyclic strain on deformation-induced martensite morphology and magnetic properties of type 347 austenitic stainless steel* / V. Lyamkin, C. Pauly, P. Starke, F. Mucklich [et al.]. – DOI 10.1016/j.mtcomm.2020.101803. – Text : direct // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 26. – Art. 101803.

156. *Magnetic properties and microstructural characterization of cold-rolled and annealed 317L austenitic stainless steel* / M. J. R. Sandim, V. Mauro, S. S. M. Tavares, K. D. Zilnyk, H. R. Z. Sandim. – DOI 10.1016/j.jmmm.2021.168336. – Text : direct // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2021. – Vol. 539. – Art. 168336.

157. *Magnetic properties of stainless steels under corrosive action of based on choline chloride ionic liquids / O. Demidenko, A. Zhyvulka, K. Yanushkevich, A. Galias, V. Constantin [et al.]. – DOI 10.1016/j.jmmm.2019.01.034. – Text : direct // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol. 477. – P. 74–76.*

158. *Microstructure, corrosion and magnetic behavior of an aged dual-phase stainless steel / A. Ziouche, A. Haddad, R. Badji, M. Zergoug, N. Zoubiri, W. Bedjaoui [et al.]. – DOI 10.1007/s11665-018-3222-0. – Text : direct // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2018. – Vol. 27, iss. 3. – P. 1249–1256.*

159. *Magnetic measurements of martensitic transformation in austenitic stainless steel after room temperature rolling / K. Mumtaz, S. Takahashi, J. Echigoya, Y. Kamada, L. F. Zhang, H. Kikuchi [et al.]. – DOI 10.1023/B:JMSC.0000007731.38154.e1. – Text : direct // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39, iss. 1. – P. 85–97.*

160. *Takemoto, T. Effects of alloying elements and thermomechanical treatments on mechanical and magnetic properties of cr-ni austenitic stainless steel / T. Takemoto, Y. Murata, T. Tanaka. – DOI 10.2355/isijinternational.30.608. – Text : direct // ISIJ International. – 1990. – Vol. 30, iss. 8. – P. 608–614.*

161. *Electrodeposition of amorphous Fe-Cr-Ni stainless steel alloy with high corrosion resistance, low cytotoxicity and soft magnetic properties / E. Bertero, M. Hasegawa, S. Staubli, E. Pellicer, I. K. Herrmann [et al.] – DOI 10.1016/j.surfcoat.2018.06.003. – Text : direct // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol. 349. – P. 745–751.*

162. *Deciphering the possible role of strain path on the evolution of microstructure, texture, and magnetic properties in a Fe-Cr-Ni alloy / A. Kumar, R. K. Khatirkar, A. Gupta, S. K. Shekhawat, S. Suwas. – DOI 10.1007/s11661-018-4714-0. – Text : direct // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2018. – Vol. 49, iss. 8. – P. 3402–3418.*

163. *Orsulova, T. Effect of plastic deformation on the magnetic properties of selected austenitic stainless steels / T. Orsulova, P. Palcek, J. Kudelcik. – DOI 10.30657/pea.2017.14.04. – Text : direct // Production Engineering Archives. – 2017. – Vol. 14, iss. 14 – P. 15–18.*

164. *Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers* / P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang [et al.]. – Text : direct // *Physical Review Letters*. – 1986. – Vol. 57. – P. 2442–2449.

165. *Onset of magnetism in iron-chromium glasses* / Y. Boliang, J. M. D. Coey, M. Olivier, J. O. Ström-Olsen. – DOI 10.1063/1.333464. – Text : direct // *Journal of Applied Physics*. – 1984. – Vol. 55. – P. 1748–1750.

166. *Magnetic entropy change in Fe_{74-x}Cr_xCu₁Nb₃Si₁₃B₉ (x = 14 and 17) amorphous alloys* / S. Atalay, H. Gencer, V.S. Kolat, J. Non-Cryst. – DOI 10.1016/j.jnon-crysol.2005.07.012. – Text : direct // *Solids*. – 2005. – Vol. 351. – P. 2373–2377.

167. *Theoretical Prediction and Synthesis of a Family of Atomic Laminate Metal Borides with In-Plane Chemical Ordering* / M. Dahlqvist, A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, J. Rosen. – Text : direct // *American Chemical Society*. – 2020. – Vol. 142, iss. 43. – P. 18583–18591.

168. Телеметрическая система / В. И. Розенблит [и др.]. – Москва : Академия, 2010. – 247 с. – Текст : непосредственный.

169. Бурение скважин на азрированной нефти с применением отечественных забойных телеметрических систем / А. Ю. Давыдов [и др.]. – Текст : непосредственный // *Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса*. – 2017. – № 6. – С. 69–73.

170. Вольгемут, Э. А. Разработка основ телеметрической системы контроля забойных параметров в процессе бурения с гидравлическим каналом связи / Э. А. Вольгемут, С. В. Греков. – Текст : непосредственный // *Нефтегазовое дело*. – 2005. – Т. 3. – С. 55–69.

171. Галлямов, А. Р. Повышение электроизоляционных и противоизносных свойств композиционных материалов для телеметрических систем / А. Р. Галлямов, И. Д. Ибатуллин, А. Ю. Мурзин. – Текст : непосредственный // *Электротехника. Электротехнология. Энергетика : 7 междунар. науч. конф. молодых ученых, Новосибирск, 9–12 июня 2015 г.* – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2015. – Т. 2 : *Электротехнология*. – С. 32–35.

172. Мостовой, В. А. Технология бурения горизонтальных скважин с помощью телесистемы на Северо-Уренгойском нефтегазоконденсатном месторождении / В. А. Мостовой, О. В. Савенок. – Текст : непосредственный // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2019. – № 1. – С. 316–333.

173. Галикеев, И. А. Анализ забойного телеметрического оборудования на современном этапе развития бурения скважин / И. А. Галикеев, Т. Н. Иванова, П. П. Рябов. – Текст : непосредственный // Булатовские чтения : материалы 2 междунар. науч.-практ. конф., 31 марта 2018 г. – Краснодар : ИД Юг, 2018. – Т. 3: бурение нефтяных и газовых скважин. – С. 72–75.

174. Елисеев, С. Ю. Применение телеметрических систем при бурении горизонтальных и наклонно-направленных скважин / С. Ю. Елисеев. – Текст : непосредственный // Проблемы современной науки в исследованиях молодых ученых : всеросс. науч.-практ. конф., Уфа, 30 марта 2017 г. – Уфа : УГНТУ, 2017. – С. 162–164.

175. Литовка, Ю. В. Моделирование и оптимизация гальванической ванны с дополнительными катодами / Ю. В. Литовка, К. В. Зыонг. – Текст : непосредственный // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2016. – Т. 22. – № 1. – С. 68–74.

176. Таран, В. Н. Концепт нового материала для изготовления гальванических ванн / В. Н. Таран, А. М. Долженко. – Текст : непосредственный // Инновационные технологии в машиностроении, образовании и экономике. – 2017. – Т. 11, № 4/6. – С. 48–52.

Приложение А

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

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директор
ООО «Центр технологий литья»
И.И. Сидко
«12» июля 2019 г.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГТУ
по научной работе,
доцент, профессор
А.Е. Вострицов
«12» июля 2019 г.



АКТ промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы

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

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

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

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

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

Приложение Б

Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «ЭкспертНефтеГаз»

УТВЕРЖДАЮ
Исполнительный директор
ООО «ЭКСПЕРТНЕФТЕГАЗ»
И. Л. Игнатов
2021 г.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГТУ
по научной работе,
д. т. н., доцент
С.В. Брованов
2021 г.



АКТ

промышленных испытаний результатов
научно-исследовательской работы

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

Цель работы заключается в разработке эффективных составов наплавочных смесей системы В – Ме (Fe, Cr, Ni), обеспечивающих рост триботехнических свойств поверхности хромоникелевой аустенитной стали.

Промышленные испытания были проведены на кожухах клапана пульсатора телеметрической системы. Материалом для кожуха является хромоникелевая сталь, традиционно применяемая для этих изделий. На внутреннюю часть лопастей кожуха проводили наплавку порошка аморфного бора и хрома.

Повышенная интенсивность изнашивания материала кожуха обусловлена одновременным воздействием потока абразивных частиц и коррозионного воздействия бурового раствора, а в некоторых случаях коррозионного воздействия аварийного бурового раствора.

В ООО «Экспертнефтегаз» были проведены испытания кожуха клапана телеметрической системы, изготовленного из стали 12Х18Н9Т, упрочненного по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов на основе аморфного бора и хрома, а также кожуха клапана, упрочненной по применяемой на предприятии технологии (детонационное напыление твердого сплава).

Испытания, проведенные в условиях гидроабразивного воздействия, показали, что стойкость к изнашиванию, упрочненных по разработанной технологии, в 2,5 раза превышает стойкость кожуха клапана, упрочненных по типовой технологии. Испытания на коррозионную стойкость установили повышение стойкости к окислению в 1,8 раза, при сохранении магнитной проницаемости ниже допустимого значения $\mu_v \leq 1,01$.

Е.А. Дробяз
Е.Г. Бушуева
К.И. Эмурлаев
Д.С. Волков

Приложение В

Акт испытаний результатов научно-исследовательской работы в

АО НЗР «Оксид»

УТВЕРЖДАЮ
Директор по качеству
АО «НЗР «Оксид»
С.В. Орлов
« 21 октября 2021 г.



УТВЕРЖДАЮ
Проректор НГТУ
по научной работе,
д. т. н., доцент
С.В. Брованов
« 21 октября 2021 г.



АКТ промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы

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

Цель работы заключается в разработке эффективных составов наплавочных смесей системы В – Ме (Fe, Cr, Ni), обеспечивающих рост эксплуатационных свойств поверхности хромоникелевой аустенитной стали, в частности повышение коррозионной стойкости, со значением магнитной проницаемости $\mu \leq 1$.

Промышленные испытания были проведены в гальванических ваннах с электроподогревом используемых для химического полирования в концентрированных кислотах, фосфатирования, промывки изделий на предприятии АО «Новосибирский завод радиодеталей «Оксид». Материалом для ванны является хромоникелевая аустенитная сталь (марок 12Х18Н10Т, Х18Н9Т), традиционно применяемая для этих изделий. На внутреннюю часть гальванической ванны проводили наплавку порошка аморфного бора и хрома по технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых материалов.

Испытания показали, что коррозионная стойкость стенок ванны, обработанных по предлагаемой технологии, в 2 раза превышает коррозионную стойкость стенок ванны без обработки. Значение магнитной проницаемости готового изделия составило $\mu = 0,99$, что является допустимым согласно технической документации.

 Дробяз Е.А.
 Бушуева Е.Г.

Приложение Г

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор НГТУ,

к.т.н., доцент

Дипольский В.В.

_____ 2021 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
аспиранта Бушуевой Е.Г. в учебный процесс

В процессе подготовки диссертационной работы Бушуевой Евдокией Геннадьевной проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященный проблеме повышения износостойкости поверхностных слоев хромоникелевой аустенитной стали. Для формирования упрочненных слоев был выбран метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей В – Ме (Fe, Cr, Ni). Особое внимание уделено исследованию особенностей структурно-фазовых превращений, происходящих при формировании слоев и оценке эксплуатационных свойств полученных материалов. Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в список ВАК, а также изданиях, индексируемых научными библиографическими базами данных Web of Science и Scopus.

Результаты диссертационной работы Бушуевой Е.Г. используются в учебном процессе на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров обучающихся по направлению «Материаловедение и технологии материалов» в лекционных курсах и при выполнении лабораторных работ по дисциплинам «Материаловедение», «Прогрессивные материалы и технологии», «Триботехнические материалы», «Высокоэнергетические методы обработки» и «Электронные ускорители».

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

Тюрин А.Г. _