

На правах рукописи

Харанжевский Евгений Викторович

**ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ЛАЗЕРНОЕ СПЕКАНИЕ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ И  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ  
МАТРИЦЕЙ**

01.04.07 — Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
доктора технических наук

Ижевск — 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Удмуртский государственный университет».

Официальные оппоненты: **Степанов Андрей Львович**,  
доктор физико-математических наук  
ФГБУН КФТИ КазНЦ РАН, г. Казань,  
ведущий научный сотрудник

**Макаров Алексей Викторович**,  
доктор технических наук  
ФГБУН ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург,  
заведующий отделом

**Ляхович Алеветина Михайловна**,  
доктор технических наук  
ФГБУН ФТИ УрО РАН, г. Ижевск,  
старший научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН,  
г. Санкт-Петербург

Защита состоится « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г. в \_\_\_\_ ч. \_\_\_\_ мин. на заседании Диссертационного совета Д 004.025.01 при Физико-техническом институте УрО РАН по адресу: 426000, г. Ижевск, ул. Кирова, 132. Тел. (3412) 43-03-02, факс (3412) 72-25-29

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института УрО РАН: <http://ftiudm.ru>.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

Учёный секретарь Диссертационного  
совета доктор физико-математических наук

Добышева Л. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Конкурентный характер современного производства создает многочисленные трудности промышленным предприятиям при освоении новой продукции, которые, в первую очередь, связаны с ростом сложности изделий и числа их модельных вариаций. В качестве закономерного ответа на появление таких трудностей, усилия многих исследовательских коллективов направлены на разработку и внедрение технологий быстрого прототипирования изделий (БП) или быстрого изготовления готовых изделий (БИ). Лазеры интенсивно используются практически во всем многообразии БП и БИ методов.

В основе всех методов БП и БИ лежит последовательное осуществление операций: подготовка трехмерной компьютерной модели изделия при помощи систем автоматизированного проектирования (САПР); преобразование САПР модели в файл формата STL (формат стереолитографии); изготовление изделия по STL модели; финишная обработка изделия. Наиболее известными и коммерчески реализованными являются следующие БП и БИ методики: лазерная стереолитография (LST); селективное лазерное спекание (СЛС – Selective Laser Sintering “SLS”); селективное лазерное плавление (СЛП – Selective Laser Melting “SLM”).

Понимание механизмов, управляющих процессами структурообразования при лазерной обработке, естественным образом приводит к идее модернизации семейства СЛС и СЛП технологий путём изменения энергетических режимов лазерной обработки материалов в сторону значительного увеличения скорости кристаллизации. Высокая локальность скоростной лазерной обработки ультрадисперсных материалов позволяет избежать недостатков, присущих традиционным СЛС/СЛП технологиям (термические напряжения, крупные поры, неровность поверхности и большой припуск на механическую обработку), формировать и фиксировать неравновесное структурное состояние с уникальными функциональными свойствами. Это обстоятельство определяет одно из основных направлений данного диссертационного исследования: разработка метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления (ВЛС/ВЛП) высокодисперсных порошков.

**Цель работы** Разработка физико-технических основ метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления высокодисперсных порош-

ковых систем с целью получения покрытий на деталях и 3D компактов с улучшенными эксплуатационными показателями. Изучение особенностей структурно-фазовых превращений, процессов тепломассопереноса, закономерностей формирования механических, триботехнических и электрохимических свойств поверхностных покрытий, полученных лазерным спеканием/плавлением высокодисперсных порошковых материалов в условиях сверхвысоких скоростей нагрева и охлаждения.

### **Научные задачи:**

#### 1. Методические вопросы:

а) Выбор условий механического измельчения в шаровой планетарной мельнице, обеспечивающих достижение заданных параметров порошков с контролем загрязнения в процессе измельчения.

б) Разработка метода высокоскоростного лазерного спекания (ВЛС) с достижением высоких скоростей нагрева и охлаждения порошкового материала с целью получения и фиксации неравновесного структурно-фазового состояния.

в) Оптимизация режимов лазерной обработки для достижения заданных значений шероховатости и пористости многослойных покрытий.

г) Выбор и обоснование защитной среды при лазерной обработке.

д) Разработка технологий нанесения износостойких, коррозионно-стойких покрытий, изготовления электродов электрохимических устройств с использованием метода ВЛС.

2. Изучение роли ускоренного теплопереноса и исходного наноструктурного состояния порошка при формировании структуры в условиях ВЛС/ВЛП.

3. Изучение закономерностей формирования макропараметров структуры (пористость, шероховатость) покрытий в ВЛС процессах.

4. Исследование влияния энергетических характеристик лазерного излучения на структурно-фазовое состояние и свойства полученных компактов и покрытий.

5. Изучение процессов спекания методом ВЛС композиционных материалов с металлической матрицей.

6. Исследование прочности, микротвердости и износостойкости компактов и композиционных покрытий.

7. Исследование механизмов улучшения коррозионной стойкости покрытий на основе систем Fe-Ni, Fe-Ni-C, Fe-C, Fe-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, увеличения катодной активности в реакции восстановления водорода покрытий на основе систем Fe-Ni, Fe-Ni-C, WC.

8. Исследование электроёмкости двойного электрического слоя систем органический электролит – композиционный материал, полученный методом ВЛС.

9. Исследование механизмов поглощения лазерного излучения полидисперсными порошковыми средами.

10. Построение микроскопической модели рассеяния и поглощения лазерного излучения порошковыми средами.

11. Уточнение и апробация методики оптимизации режимов высокоскоростного лазерного спекания на основе компьютерного моделирования процессов:

а) транспорта энергии лазерного излучения в высокодисперсных порошковых средах;

б) теплопереноса при лазерном спекании пористых порошковых сред с учетом объемного источника энергии;

в) структурно-фазовых превращений с учетом неравновесных эффектов.

### **Научная новизна:**

1. Благодаря развитию физико-технических основ методов лазерной обработки материалов разработана технология высокоскоростного лазерного спекания/плавления высокодисперсных порошковых материалов и изготовлены инструментально-технические средства для её реализации. Разработанная технология позволяет получать 3D изделия и покрытия на изделиях с формированием сильнонеравновесных структур, получение которых недостижимо известными ранее методами термической обработки материалов.

2. Обоснованы условия обработки, при которых происходит формирование таких сильнонеравновесных структур, как пересыщенный твердый раствор железо-медь, неравновесное распределение никеля в системе железо-никель. Получено объяснение улучшения триботехнических, коррозионных и электрокаталитических свойств компактов.

3. На основе экспериментального исследования процессов проникновения лазерного излучения в высокодисперсный порошковый слой обоснован вид выражения для объемного источника энергии от лазерного излучения при ВЛС/ВЛП, что позволило получить уточненные количественные характеристики процессов тепломассопереноса с использованием моделей высокоскоростного затвердевания при лазерной обработке материалов.

4. Описан механизм формирования структуры сплава Fe-50 мас. % Cu (системы с ограниченной растворимостью компонентов) в условиях ВЛП и зафиксированы в твердом состоянии структуры, характерные для начальной стадии расслоения жидкости.

5. На примере системы Fe-40 мас. %Ni с гетерогенным химическим состоянием исходного порошка получено объяснение формирования сильно неоднородного структурно-фазового состава при ВЛП систем с неограниченной растворимостью компонентов.

6. Получено описание структуры, механических и электрохимических свойств металлокерамических и карбидных композиционных материалов с металлической матрицей, процесс получения которых характеризуется развитием высоких температур свыше 2500 °С в локальных участках воздействия лазерного излучения при ВЛС.

7. Показана возможность синтеза высокоактивных материалов, что с одной стороны ускоряет протекание процессов, связанных с пассивацией поверхности в области анодных электрохимических потенциалов и уменьшает коррозию, а с другой стороны, способствует активации поверхности в области катодных потенциалов, например, ускоряя реакцию восстановления водорода.

**Научно-практическая значимость работы.** Разработанная технология высокоскоростного лазерного спекания/плавления имеет высокую практическую значимость в области промышленного производства 3D изделий и покрытий с улучшенными механическими и электрохимическими свойствами. Благодаря формированию градиентных покрытий возможно сочетание высокой твердости (до 21 ГПа) и износостойкости покрытий с высокой адгезионной прочностью к мягким подложкам, например сталям. Такие покрытия выдерживают интенсивные ударные нагрузки без отслаивания и растрескивания покрытия. Показана возможность образования

высокоактивной поверхности в электрохимическом производстве водорода. Показатели полученных материалов сопоставимы с платиновым электродом при существенно меньшей стоимости. Разработанная технология перспективна для синтеза материалов электродов каталитических систем. Изученные закономерности формирования компактов с сильнонеравновесной структурой, включая формирование пересыщенных твердых растворов, могут быть использованы при разработке сплавов с улучшенными механическими характеристиками. Исследованные в данной работе структурно-фазовые превращения в различных сплавах при ВЛС/ВЛП развивают понимание механизмов формирования структуры при повышенных температурах и высокой скорости охлаждения. Изученные закономерности проникновения лазерного излучения в высокодисперсные порошковые среды являются основой для адекватного математического описания процессов теплопереноса в процессах лазерной обработки, что ляжет в основу компьютерной модели процессов для научного обоснования оптимальных режимов лазерной обработки порошков.

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

1. Технология высокоскоростного лазерного спекания/плавления (ВЛС/ВЛП) высокодисперсных порошковых материалов позволяет получать компакты и покрытия в сильнонеравновесном структурно-фазовом состоянии, включая формирование пересыщенных твердых растворов в системах с ограниченной растворимостью или формирование гетерогенных структур в системах с неограниченной растворимостью компонентов, получение которых недостижимо известными ранее методами термической обработки материалов.
2. Неравновесное наноструктурное состояние компактов и покрытий, полученных ВЛП/ВЛС, является основным результатом ускоренного теплопереноса и затвердевания со скоростями, превышающими скорость абсолютной устойчивости фронта кристаллизации.
3. Формирование неравновесных состояний, таких как пересыщенный твердый раствор железо-медь, неравновесное распределение никеля в системе железо-никель объясняет улучшение триботехнических, коррозионных и электрокаталитических свойств полученных 3D изделий.

4. Использование моделей, учитывающих объемный источник энергии от лазерного излучения при ВЛС/ВЛП высокодисперсных порошков, позволяет получать уточненные количественные характеристики процессов тепломассопереноса.
5. Механизм формирования структуры сплава Fe-50 мас. % Cu в условиях ВЛП механоактивированного порошка состоит из следующих стадий: образование расплава с выравниванием химического состава; высокоскоростное охлаждение расплава с достижением переохлаждения  $\Delta T$  порядка 100 К; расслоение в жидкой фазе на масштабе времени порядка 1 мкс на две обогащенную железом (Fe:Cu  $\approx$  60 : 40) и обогащенную медью жидкости (Fe:Cu  $\approx$  35 : 65) с характерным размером областей  $\sim$ 4 мкм; раздельное затвердевание двух сформированных жидкостей с достижением скорости затвердевания около 10 м/с; неравновесный захват примесного компонента (меди) фронтом затвердевания с формированием пересыщенного твердого раствора компонентов меди и железа.
6. Механизм формирования структуры сплава Fe-40 мас. % Ni с гетерогенным химическим состоянием исходного порошка, полученного химическим осаждением никеля на поверхность частиц карбонильного железа, состоит в следующем: образование расплава, состав которого не успевает релаксировать к однородному вследствие малого времени выдержки и высокой локальности лазерного воздействия; начало затвердевания неоднородного расплава; неравновесный захват никеля фронтом затвердевания и кристаллизация по бездиффузионному механизму; закалка с формированием трехфазной системы, состоящей из мартенсита ( $\alpha$ -фаза), аустенита (твердый раствор никеля в  $\gamma$ -Fe) и твердого раствора железа в никеле (с приблизительным составом FeNi<sub>3</sub>).
7. Формирование градиентного химического и фазового состава функциональных покрытий на основе металлокерамических соединений, высокотвердых композиционных материалов, износостойких метастабильных фаз, тонких алмазоподобных пленок, электрохимически-



активных материалов объясняется протеканием химических реакций вблизи поверхности при повышенных температурах (свыше 2500 °С). Образование нульвалентного хрома при ВЛС-диспергировании оксида хрома в стальной матрице хорошо согласуется с термодинамической моделью пассивных пленок Андреева.

8. Высокие антифрикционные свойства поверхностей подшипников скольжения, полученных ВЛС-диспергированием графита в стальной матрице, объясняются формированием градиентных слоев, состоящих из алмазоподобных пленок (АПП), включений нанокристаллического графита, промежуточных слоев, содержащих карбиды различного стехиометрического состава. Состав пленок поверхностей подшипников скольжения, полученных ВЛС, объясняет высокий КПД редукторов ТПА.
9. Высокая прочность сцепления твердосплавных покрытий, полученных методом ВЛС, на поверхности мягких стальных подложек объясняется химическим взаимодействием карбида вольфрама с металлической матрицей, инициируемого высокими температурами при ВЛС (порядка 3000°С).
10. Одновременное проявление высоких антикоррозионных свойств и высокой активности поверхности ВЛП компактов в реакции восстановления водорода объясняется образованием поверхности, которая имеет сильнонеравновесную структуру и находится в высоко активном состоянии, что ускоряет как протекание процессов, связанных с пассивацией поверхности в области анодных электрохимических потенциалов, так и кинетику реакции восстановления водорода в области катодных потенциалов.
11. Высокая коррозионная стойкость поверхностей в различных средах, полученных диспергированием оксидных фаз методом ВЛС, объясняется формированием нестехиометрических оксидов смешанного типа.

**Реализация результатов.** Результаты диссертации внедрены в производственный процесс на предприятиях ООО “Центр лазерных решений

“Эковектор”, ОАО “Элеконд”, ОАО НПО “Высокоточные системы и технологии”, ОАО “Ижевский механический завод”, ОАО Ижевский мотозавод “Аксион-холдинг” (подразделение НТУ “ИТЦ”). Результаты диссертации внедрены в учебный процесс в ФГБОУ ВПО “Удмуртский государственный университет” в преподавании дисциплин “Лазерные технологии” и “Лазерные нанотехнологии”.

**Апробация работы** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Результаты работы докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях: Всероссийская конференция, посвященная 50-летию ИжГТУ, 19-22 февраля 2002 г., Ижевск, Россия. European congress and exhibition on advanced materials and processes (**Euromat-2003**), 1-5 September 2003, Lausanne, Switzerland. II Всероссийская конференция **Ижнано 2009**, Ижевск, Россия. Второй международный форум по нанотехнологиям **Роснанотех 2009**, 6-8 октября 2009г., Москва, Россия. International conference of the Material Research Society (**MRS, Fall Meeting**), November 29 - December 3 2010, Boston, USA. IX Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем, Ижевск, 22-26 ноября 2010г. XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 25 — 30 сентября 2011, Волгоград, Россия. 3rd International Conference on Advances in Solidification Processes (**ICASP-3**), 7-10 June, 2011, Rolduc Abbey / Aachen, Germany. European congress and exhibition on advanced materials and processes **EUROMAT 2011**, 12-15 September 2011, Montpellier, France. 19th International Symposium on Metastable Amorphous and Nanostructured Materials **ISMANAM-2012**, 18-22 June 2012, Moscow, Russia. X Всероссийская конференция Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем, 25-29 сентября 2012, Анапа, Россия. IV международная конференция (Ижнано-2013), 3-5 апреля 2013г, Ижевск, Россия. V Всероссийская конференция по наноматериалам, 23-27 сентября 2013, Звенигород, Россия. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (**EUROMAT 2013**), September 8-13 2013, Sevilla, Spain. European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (**EUROMAT 2015**), 20–24 September 2015, Warsaw, Poland.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 361 наименований, приложения и изложена на 379 страницах, включая 22 таблицы и 150 рисунков.

**Личный вклад автора.** Диссертация является самостоятельной работой, включающей результаты, полученные лично автором и в соавторстве. Формулировка целей и задач исследования, а также интерпретация полученных экспериментальных результатов выполнена самостоятельно. Выводы диссертационной работы и положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором. Технические средства и основы метода высокоскоростного лазерного спекания/плавления разработаны и реализованы автором диссертационного исследования. Физико-химические основы метода ВЛС/ВЛП, а также методов защиты от коррозии и получения высокоактивных каталитических материалов электродов разработаны автором совместно с соавторами патентов. Эксперименты по механическому измельчению, ВЛС/ВЛП, проведение рентгеноструктурного анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной микроскопии, измерение микротвердости, износостойкости, коррозионной стойкости, катодной активности и электроемкости материалов выполнены автором совместно с соавторами публикаций. Математическое моделирование процессов распространения лазерного излучения в порошковых средах, а также процессов тепломассопереноса выполнялось совместно с соавторами публикаций.

**Благодарности.** Автор благодарит П.К. Галенко, Д.А. Данилова за помощь в разработке теоретических основ метода ВЛС, М.Д. Кривилева за разработку метода многомасштабного моделирования ВЛС/ВЛП процессов и проведение компьютерного моделирования процессов высокоскоростного затвердевания, С.М. Решетникова за помощь в описании коррозионных и каталитических свойств синтезированных материалов, С.П. Кузькину, Л.Ю. Стырову, С.Н. Костенкова, Ф.З. Гильмутдинова за помощь в проведении исследований образцов, а также В.М. Гольдфарба, Е.С. Трубачева, С.Р. Анисимова, П.З. Лекомцева, С.М. Стрелкова, А.Г. Ипатова за помощь в практическом внедрении результатов исследований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** приведено описание состояния вопроса в области развития технологий аддитивного производства, показана актуальность темы исследования, освещены проблемы, сформулированы цели и задачи научного исследования.

**Первая глава** содержит обзор существующих методов и технологий аддитивного производства, приведено описание подходов для исследования, прогнозирования и управления структурно-фазовым состоянием, механическими свойствами и дефектами кристаллического строения, возникающими при лазерном воздействии на порошковые материалы. Приведено описание методов селективного лазерного спекания/плавления (СЛС/СЛП), используемых материалов и результирующих функциональных свойств. Описаны возможности улучшения комплекса механических свойств изделий, полученных СЛС/СЛП методами. Проведен критический анализ литературы в данной области, сформулированы проблемные места и возможные пути их решения. Большое внимание в главе уделено описанию физических явлений, происходящих в зоне лазерного воздействия в СЛС/СЛП процессах. На основе комплексного изучения предметной области сформулирована идея модернизации семейства технологий СЛС и СЛП, а также лазерной наплавки изменением энергетических режимов лазерной обработки для значительного увеличения скорости затвердевания в целях получения материалов с улучшенными физико-механическими и электрохимическими свойствами.

**Во второй главе** описаны физико-технические основы метода получения 3D изделий или покрытий на изделиях высокоскоростным лазерным спеканием/плавлением (ВЛС/ВЛП) высокодисперсных порошковых материалов. Термин “высокоскоростное лазерное спекание” обоснован количественно для конкретных материалов и сплавов, поэтому в главе приведены основные положения теории затвердевания и исследовано влияние скорости затвердевания на структуру. Приводится описание метода ВЛС в сравнении с СЛС и СЛП. Разработаны установка и технические средства для реализации ВЛС/ВЛП, микропроцессорная система управления оборудованием, технология получения трехмерных изделий методом ВЛП, техно-

логия формирования покрытий на плоских деталях и деталях со сложной геометрией поверхности, включая цилиндрические поверхности, технология диспергирования графита и керамических фаз в металлической матрице.

Метод ВЛС/ВЛП основан на достижении высоких скоростей фазовых превращений. Количественным критерием перехода от СЛП/СЛС к ВЛС/ВЛП является достижение скорости  $V_A$  абсолютной стабильности фронта затвердевания или скорости  $V_D$  бездиффузионного затвердевания. На этих масштабах скоростей затвердевания существенным является проявление неравновесных эффектов (неравновесный захват примеси, фиксации беспорядка и формирование метастабильных фаз), приводящих к проявлению новых функциональных свойств.

Описание зависимости формирующейся структуры от скорости движения фронта затвердевания и градиента температуры на фронте представлено в разделе 2.2 диссертации. В разделах 2.3 и 2.4 приведена методика анализа процессов теплопереноса и структурно-фазовых превращений в зависимости от условий лазерной обработки и свойств дисперсных порошковых систем. Для анализа процессов тепломассопереноса использовался метод многомасштабного моделирования, развиваемый в работах М. Д. Кривилева, основанный на анализе процессов, протекающих на различных пространственных масштабах с использованием уравнений модели двухфазной зоны. Уравнения модели, применительно к лазерной обработке, развивались в работах В. А. Журавлева и П. К. Галенко. Взаимодействие лазерного излучения с дисперсной композиционной средой исследовано экспериментально и описано с помощью уравнений электродинамики для гетерогенных сред. На основе описания распространения потока лучистой энергии лазерного излучения в дисперсных порошковых средах обоснован вид выражения для интенсивности  $F$  объемного источника энергии при действии лазерного излучения:  $F = P_L(x)(\gamma)(1 - R) \exp[-\gamma y] \Delta y$ , где  $P_L(x)$  — распределение мощности лазерного излучения по поверхности порошка,  $R$  — коэффициент отражения лазерного излучения от поверхности частиц порошка,  $\gamma$  — коэффициент затухания, зависящий от дисперсности, состава порошка и длины волны излучения,  $y$  — координата вглубь порошкового слоя,  $\Delta y$  — шаг вычислительной сетки при численном моделировании теплопереноса. На основе компьютерного моделирования тепловых

полей в ходе лазерной обработки ( $\lambda = 1,065$  мкм) дисперсных порошков на основе железа с применением короткоимпульсного лазера (длительность импульса 100 нс, средняя мощность 50 Вт, частота импульсов 20-100 кГц) устанавливается высокая скорость нагрева и охлаждения ( $10^7$  К/с), высокий градиент температуры ( $10^8$  К/м), в результате чего скорость движения фронта затвердевания может достигать 20 м/с. Таким образом данный лазерный излучатель может быть использован для осуществления метода ВЛС/ВЛП. На основе компьютерного моделирования структурно-фазовых превращений в различных системах и материалах показано, что при указанных условиях теплопереноса в ходе лазерной обработки протекают процессы, характеризующиеся проявлением эффектов полного захвата примеси с формированием однородного по химическому составу слоя и других неравновесных эффектов.

**Третья глава** посвящена описанию конструкции машины для ВЛС/ВЛП процессов, обоснованию условий лазерной обработки, описанию используемых материалов и методов экспериментального исследования. Благодаря пониманию физико-технических основ метода были сформулированы конструктивные требования к машине, осуществляющей процесс ВЛС/ВЛП. Изготовлена машина для ВЛС/ВЛП, функциональные особенности которой вызваны требованиями, предъявляемыми к качеству формирования порошкового слоя. Для осуществления процесса необходимо использование средне- и высокодисперсных порошков, а вследствие высокого температурного градиента порошковый слой должен быть ровным, с толщиной от 20 до 100 мкм в зависимости от состава порошка. Это обстоятельство объясняет технические решения, обеспечивающие точность 1 мкм позиционирования устройства для формирования порошкового слоя. Разработанный алгоритм автоматической работы машины и микропроцессорное устройство управления системами машины позволяют выполнять процесс в полностью автоматическом режиме. Металлические и композиционные порошки требуемого фракционного состава могут быть получены с использованием механического измельчения и механосинтеза в высокоэнергетических планетарных мельницах. Основными методами исследования структуры являлись рентгеноструктурный анализ (РА), оптическая, сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная

микроскопия, рентгеновская электронная спектроскопия (РФЭС). Для оценки функциональных характеристик полученных компактов использовались методы измерения микротвердости, износостойкости, а также комплекс исследований электрохимических свойств.

**В четвертой главе** описываются свойства компактов, полученных методом ВЛП, изготовленных в виде параллелепипедов с размерами 10x10x5 мм. В отдельных случаях для испытаний на прочность изготавливались образцы с размерами 60x10x5 мм. На примере систем Fe-Cu и Fe-Ni показаны принципиальные отличия при формировании структуры компактов методом ВЛП.

*Система Fe-Cu* является одной из систем с ограниченной растворимостью. Порошки системы Fe - 50 мас. %Cu готовили с помощью механического сплавления с целью получения состава с максимальным перемешиванием компонентов. На рис. 1а представлены результаты РА порошка Fe-50 мас.%Cu после механосинтеза в планетарной мельнице в течение 4 часов. Дифрактограммы содержат пики двух фаз: ОЦК фаза  $\alpha$ -Fe и ГЦК фаза Cu. Количественный анализ методом Ритвельда регистрирует одинаковое соотношение массовых долей этих фаз, соответствующее исходному химическому составу. Таким образом, механосинтез длительностью 4 часа не приводит к атомному перемешиванию и образованию пересыщенных твердых растворов в системе Fe-Cu.

Результаты РА ВЛП-компактов представлены на рис. 1б. Регистрируются две фазы: ОЦК и ГЦК. ОЦК фаза принадлежит  $\alpha$ -Fe, а линии ГЦК фазы немного смещены вправо в сторону больших углов по сравнению с фазой ГЦК-Cu. Смещение для линии 111 составляет  $0,1^\circ$ . При этом линии ГЦК фазы находятся значительно левее позиций, характерных для  $\gamma$ -Fe. Количественный фазовый анализ приводит к соотношению фаз 80% для ГЦК фазы и 20%  $\alpha$ -Fe.

Результаты СЭМ микрошлифов ВЛП-компактов представлены на рис. 2. Пористость при данных условиях обработки составляет 30%. На изображениях хорошо видны структуры, характерные для спинодального/бинодального распада переохлажденной жидкости с формированием двух областей. Согласно количественному анализу, области А содержат  $35 \pm 4\%$  Fe, а области Б –  $59 \pm 4\%$  Fe (остальное медь). Спинодальный рас-

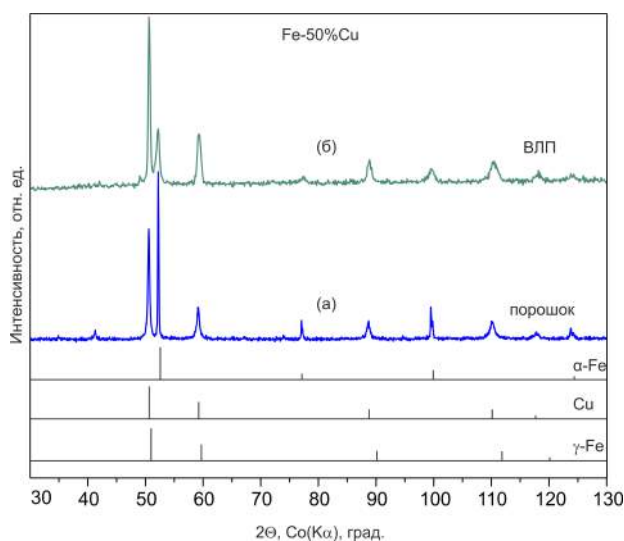


Рис. 1. Рентгеноструктурный анализ механически активированного порошка системы Fe-50 мас.%Cu (а) и образца, полученного методом ВЛП (б).

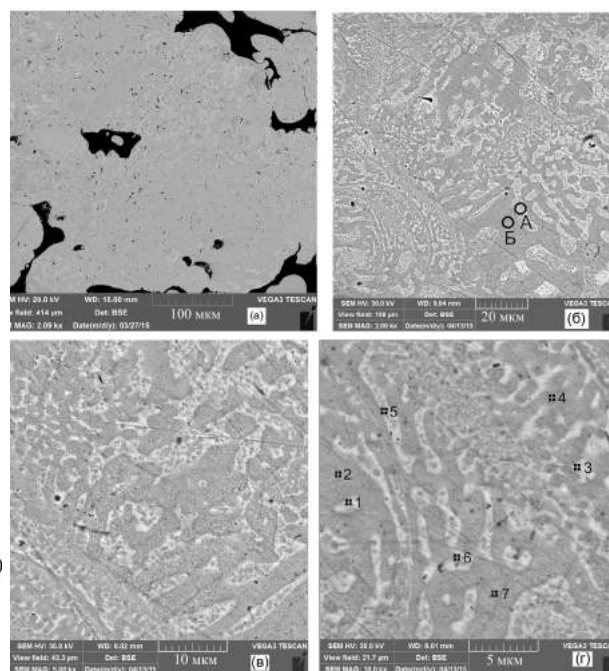


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия компакта системы Fe-50 мас.%Cu, полученного методом ВЛП, на различных масштабах от 100 мкм (а) до 5 мкм (г).

пад переохлажденных жидкостей хорошо изучен в системах Co-Cu, в которых быстрая закалка после выдержки расплава в сильно переохлажденном состоянии позволяет зафиксировать характерное расслоение расплава на две обогащенные кобальтом и обогащенные медью жидкости. В системах Fe-Cu структуры, характерные для спинодального распада, зафиксированы впервые.

На рис. 3а показано светлопольное ПЭМ изображение образца, системы Fe-50 мас.%Cu, полученного методом ВЛП. Регистрируется элементы субструктуры сферической формы диаметром от 3 до 20 нм, которые вызваны протеканием спинодального распада жидкости. Структура формировалась в результате высокоскоростного затвердевания, характеризующегося полным захватом меди фронтом затвердевания. В результате сильно неравновесного затвердевания расслоенной жидкости формируются области с различным содержанием меди. В связи с этим на электронограмме регистрируется большое число рефлексов, как показано на рис. 3б. Все рефлекссы на электронограмме принадлежат ГЦК-(Fe;Cu) и α-Fe, но при этом для ГЦК фазы формируется большое число рефлексов, близко расположенных друг к другу, но с несколько различным расстоянием от цен-



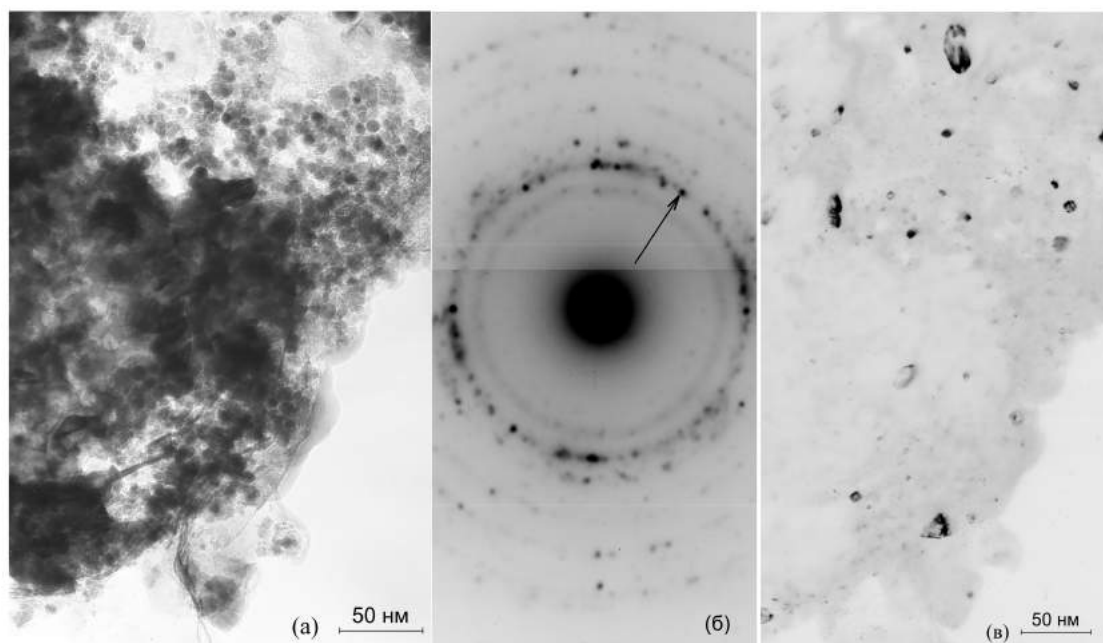


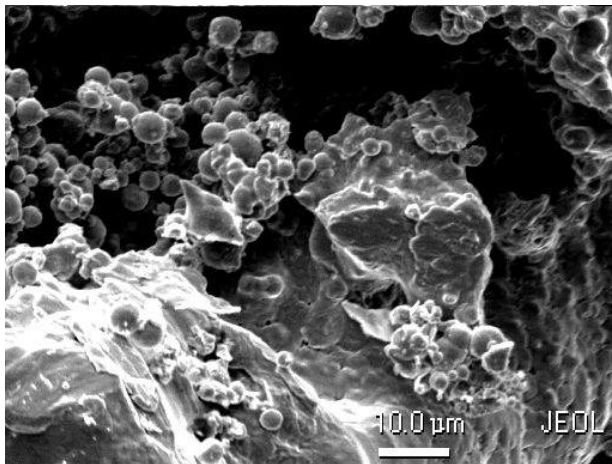
Рис. 3. ПЭМ компакта системы Fe-50 мас. %Cu, полученного методом ВЛП: (а) – светлопольное изображение, позитив; (б) – электронограмма данного участка; (в) – темнопольное изображение в рефлексе, указанном стрелкой на электронограмме.

тра, что показывает различие межплоскостных расстояний сформированных кристаллитов. Так, например, для плоскости (111) ГЦК-фазы (кольцо рефлексов, указанное стрелкой на рис. 3б) хорошо заметно различие в расположении рефлексов (111) по диаметру. Данным рефлексам соответствуют значения межплоскостного расстояния  $d^{(111)}$  от 2,07 до 2,11 Å. Табличные значения межплоскостных расстояний составляют  $d_{\gamma-Fe}^{(111)} = 2,070$  Å для железа и  $d_{Cu}^{(111)} = 2,080$  Å для меди. На рис. 3б регистрируются рефлексы со значениями межплоскостных расстояний до  $d_{\gamma-Fe;Cu}^{(111)} = 2,11 \pm 0,01$  Å, что сильно превышает значения, характерные для железа и меди, и служат показателем образования твердого раствора замещения. Поведение, при котором межплоскостное расстояние  $d$  твердого раствора зависит от количества растворенного компонента регистрируется во многих системах, например, для системы Fe-Ni, в которой при увеличении концентрации  $d$  сперва возрастает, а затем уменьшается до значений, даже меньших, чем у чистых компонентов. На рис. 3в приведено темнопольное изображение (негатив) зерен твердого раствора (Fe;Cu) в рефлексе, указанном стрелкой на 3б.

Детально изучены структура, твердость и триботехнические свойства компактов, изготовленных методом ВЛП из порошковых систем составом Fe(1-x) – Cu (x) – C(0,5) (мас. %). Добавление меди существенно меня-

ет пористость компактов и твердость. Максимум твердости возникает при содержании меди 1 мас.%. Испытания на гидродинамическое и сухое трение систем Fe-Cu-C показали значительное улучшение эксплуатационных характеристик. В отличие от стальных изделий данный сплав имеет высокий запас работоспособности в условиях сухого трения. Гидродинамические испытания, проведенные в сравнении с образцами из стали 45, полученными механической обработкой и термообработкой до твердости 45 HRC (закалка, отпуск), показали уменьшение времени приработки компактов Fe-Cu-C в 2–2,5 раза и уменьшение интенсивности износа более чем в 70 раз по сравнению со стальными образцами при нагрузке 20 МПа и скорости скольжения до 150 м/мин. Результаты исследований позволили установить, что причина существенного улучшения износостойкости связана с выделением в прослойке между трущимися изделиями меди из пересыщенного твердого раствора, которая обеспечивает роль твердой смазки. Высокая твердость способствует возможности увеличения нагрузочной способности поверхностей трения. Уникальные триботехнические свойства компактов систем Fe-Cu-C объясняются особенностями формирования структуры в ВЛП процессе. Разработанный метод ВЛП системы Fe-Cu-C внедрен в производственный процесс для восстановления геометрии рабочих поверхностей золотника гидрораспределителя Р-80.

*Сплавы систем Fe-Ni* В области высокого содержания никеля формируются  $\gamma$ -(Fe,Ni) сплавы. Согласно проведенным количественным оценкам скорость затвердевания в ВЛП процессе значительно превосходит скорости абсолютной устойчивости фронта и релаксации диффузионного потока для данной системы. Таким образом, в условиях ВЛП, сплавы Fe-Ni являются сплавами с неограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии. При малых значениях концентрации никеля (до 20 мас.%) может протекать мартенситное  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращение. Вышеуказанные свойства сплава принципиально отличаются от системы Fe-Cu, где в равновесном состоянии отсутствует растворимость компонентов. Выбор системы Fe-Ni для исследования особенностей структурообразования в условиях ВЛП обосновывается возможностью изучения неравновесного захвата примеси (никеля) фронтом затвердевания при обработке порошков, в которых исходное состояние является гетерогенным по содержанию никеля.



(a)

Рис. 4. Изображение поверхности компакта, полученного лазерным спеканием нанокompозитных порошков Fe–3.2 мас. %Ni.

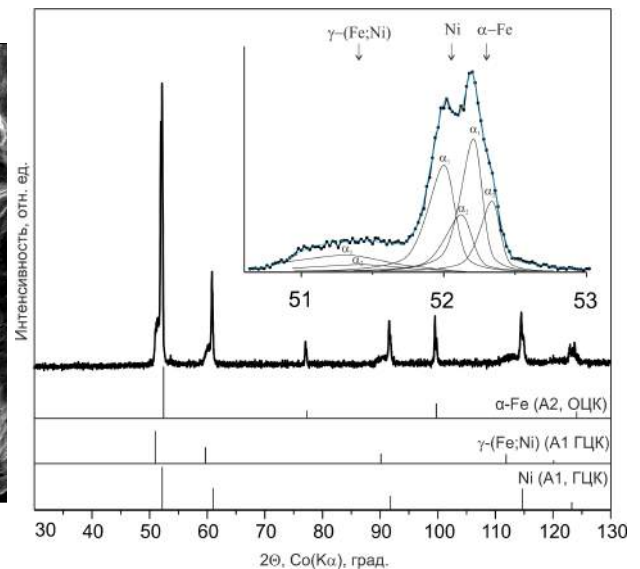


Рис. 5. Рентгеноструктурные исследования и разложение спектра (на вставке) компактов Fe–40 мас. %Ni.

Для получения компактов методом ВЛП готовили порошок, состоящий из частиц карбонильного железа, на поверхности которых осаждали наноразмерные кристаллы никеля, то есть частицы порошка являются нанокompозитом Fe–Ni. Учитывая равномерное распределение кристаллитов никеля, нанокompозит можно описать как частицы железа в несплошной никелевой оболочке.

Общий вид поверхности, образованной при лазерном спекании порошка с содержанием 3,2 мас. %Ni, показан на рис. 4. Данное состояние характерно и для всех остальных химических составов систем Fe–Ni. Результаты РА компактов Fe–Ni с содержанием Ni 40 мас. % приведены на рис. 5. На вставке рисунка показано разложение спектра вблизи линии (110)  $\alpha$ -Fe. На спектре отчетливо выделяются все характеристические линии для трех фаз:  $\alpha$ -Fe; твердый раствор никеля в железе  $\gamma$ -Fe(Ni) (с преимущественным содержанием железа); твердый раствор железа в никеле Ni(Fe) (с преимущественным содержанием никеля). Соотношение фаз составляет  $\gamma$ -Fe(Ni) 30 мас. %,  $\alpha$ -Fe 30 мас. %, Ni(Fe) 40 мас. %. Данное соотношение фаз может сформироваться только в результате высокоскоростного затвердевания порошка с исходным гетерогенным химическим составом. В результате короткоимпульсного лазерного воздействия компоненты не успевают равномерно распределиться в расплаве, а неравновесный захват ком-

понентов фронтом затвердевания приводит к фиксации сильнонеравновесного состояния компактов.

Детально изучены особенности формирования структуры компактов систем Fe-Ni (3-40 мас. %Ni), показано, что уникальные электрохимические свойства компактов вызваны появлением неравновесных структур.

**Пятая глава** посвящена анализу возможностей методов ВЛП и ВЛС для нанесения покрытий и диспергирования графита и керамических фаз в металлической матрице.

*Раздел 5.1.* направлен на исследование градиентных углеродсодержащих покрытий. Изучалась возможность использования метода ВЛС для насыщения поверхности углеродом. Исходный ультрадисперсный порошок получали механическим измельчением графита марки ГК-1 в высокоэнергетической планетарной мельнице-активаторе. Первая стадия измельчения длилась 40 мин, на второй стадии (10 мин размол) в порошок добавлялся гептан. Полученная суспензия гептан-графит толщиной 10 мкм наносилась на поверхность подложки из стали 20 (Fe-0.2%С) и подвергалась сушке.

СЭМ-анализ элементного состава поверхности после ВЛС показал содержание углерода на поверхности свыше 20 мас. %. Данное значение хорошо согласуется с результатами количественного анализа РЭ спектров. На РЭ спектрах выделяются три состояния углерода. На поверхности до травления обнаруживается углерод, образующий связи С-Н, но наиболее интенсивный пик 285,2 эВ, смещен вправо от положения, соответствующего связи С-С (графит). Данное положение пика соответствует связи  $sp^3$  в алмазоподобных покрытиях (АПП). При травлении по глубине слоя (5 нм и далее) появляется и растет пик 284,4 эВ, то есть формируется состояние, близкое графиту. Также появляется и растет вклад компоненты 283,4 эВ, которая соответствует углероду, связанному с железом. Таким образом, на поверхности образца преобладает состояние углерода близкое к состоянию АПП, а с увеличением глубины возрастает вклад графита и карбидных соединений железа различного состава.

Электронно-микроскопические изображения структуры тонких фольг, полученных на разных глубинах от обработанной поверхности и соответствующие этим участкам электронограммы показаны на рис. 6. На

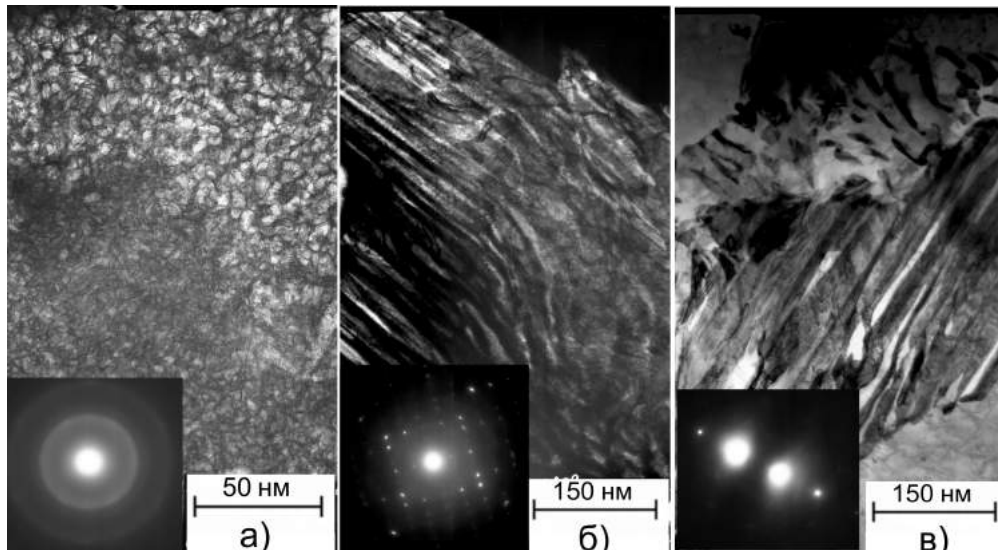


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры: а – аморфная пленка на поверхности образца; б – структура пластинчатого типа, содержащая карбид  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , оксид  $\text{FeO}$ , включения графита и альфа-фазу; в – перлит (феррит + цементит) и ферритные зерна в переходной области между графитным покрытием и основой.

поверхности образца обнаруживается плотная аморфная пленка (рис. 6а) с толщиной несколько нанометров, не содержащая разрывов. Согласно данным РФЭС и результатам анализа спектров комбинационного рассеяния, данная пленка представляет собой АПП. Под аморфной пленкой находится слой, содержащий карбиды железа переменного состава ( $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ), остаточный аустенит, альфа-фазу, графит и оксиды железа. На рис. 6б приведена структура пластинчатого типа, состоящая из карбида  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  с включениями графита. Электронограмма соответствующего участка содержит также рефлексы оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , структурные составляющие которого имеют кристаллографическую связь с карбидной и альфа-фазой. Последняя зона является переходной между зоной термического влияния и основой. Эта зона содержит зерна деформированного перлита (рис. 6в) ниже которой вдали от зоны термического влияния обнаруживается значительная полигонизованная зона, содержащая в большей части феррит. Полигонизованная зона образовалась в результате распространения ударной волны и суммарного действия теплового поля от коротких импульсов лазера.

На основании исследований микроструктуры предложен механизм формирования углерод-содержащих покрытий на поверхности стали при короткоимпульсной лазерной обработке. Под действием импульса находя-

щийся тонкий слой графита перегревается до температуры, при которой начинается его испарение и образуется плазменный факел. При этом основная доля энергии от действия импульса поглощается слоем графита. Вместе с действием паров и плазмы графита происходит плавление тонкого слоя на поверхности металлической подложки, а ударная волна, действующая на пористый порошок графита, приводит к его внедрению в расплав и инициирует частичное растворение графита в расплаве. За короткое время действия импульса ( $10^{-7}$  с) графит не успевает полностью раствориться в расплаве. При последующем высокоскоростном охлаждении происходит затвердевание расплава, но содержание углерода сильно превышает максимально возможную растворимость в твердом состоянии и, в условиях избытка углерода, происходит формирование карбидов  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  и цементита. Общая толщина насыщенной графитом и углеродом зоны составляет от 2 до 5 мкм с микротвердостью 6300 МПа. Ударная волна от коротких импульсов проникает глубже и приводит к формированию полигонизованной зоны феррита с микротвердостью равной 2460 МПа, что практически совпадает со значением микротвердости исходной стали 20. Осаждение паров углерода на поверхность при прекращении действия луча лазера приводит к формированию АПП, состоящей из тетраэдрального аморфного углерода с водородом.

Полученные покрытия обладают улучшенными триботехническими свойствами. Результаты исследований графит-содержащих покрытий внедрены в производственный процесс на ООО “Механик” для изготовления подшипника скольжения редуктора ТПА модели РЗА-С-2000 и являются замещением импортных композиционных металлофторопластовых опор (Германия).

*Раздел 5.2.* посвящен описанию структуры и свойств твердосплавных многослойных покрытий из карбида вольфрама с толщиной до 200 мкм, нанесенного на подложку из стали 20. Показано, что метод ВЛС позволяет получать качественное покрытие на основе карбида вольфрама с градиентным изменением состава. Данный метод может служить основой для получения компактов методом ВЛС. Покрытия получаются сплошными, что достаточно положительно влияет на свойства. Первые два слоя содержат остаточные фазы  $\alpha$ - и  $\gamma$ -Fe. Это обеспечивает хорошее сцепление покрытия

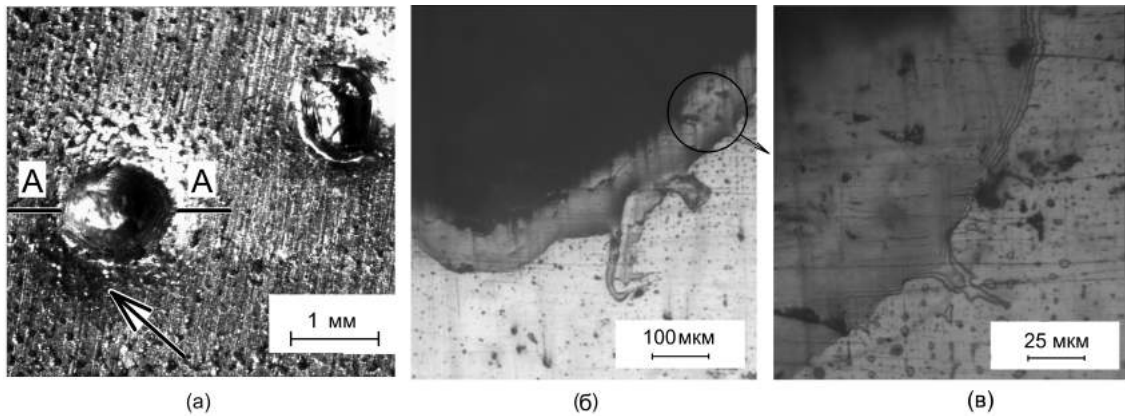


Рис. 7. Пластическая деформация твердосплавного покрытия толщиной 120 мкм после ударного действия индентора: (а) — вид поверхности после ударного действия, стрелки указывают на место начала значительной пластической деформации, начиная с которого металл поднимается от поверхности; (б), (в) — микрошлифы в поперечном сечении, проходящем через углубление от ударного действия индентора.

с подложкой, тогда как внешние слои имеют высокую твердость до 21 ГПа вследствие высокого содержания карбидных и субкарбидных фаз. Определение прочности сцепления покрытия с подложкой позволило сделать вывод, что прочность сцепления превышает прочность на разрыв покрытия. Для демонстрации данного свойства был изготовлен микрошлиф в зоне действия ударной нагрузки от индентора (рис. 7). Кинетическая энергия остро-заточенного индентора составляла 2 Дж, этой энергии достаточно, чтобы пробить всю толщину покрытия, которая в данном эксперименте составляла 120 мкм, и вызвать значительные пластические деформации стальной подложки на глубину 1 мм. Как видно на рис. 7а, такое действие не вызывает отслоения или отшелушивания покрытия. Наоборот, покрытие с твердостью 20 ГПа пластически деформируется вместе с подложкой. Такое поведение объясняется более мягкими внутренними слоями покрытия, которые обеспечивают высокую прочность сцепления с подложкой. Рис. 7в демонстрирует появление периодических волновых структур в переходной зоне от подложки к покрытию, появление которых вызвано значительными пластическими деформациями в результате ударного действия индентора.

Испытания на износостойкость показали, что износостойкость твердосплавных покрытий сравнима с деталями из сплава ВК-10, полученного методом порошковой металлургии, и значительно превосходят износостойкость закаленных деталей из стали 45.



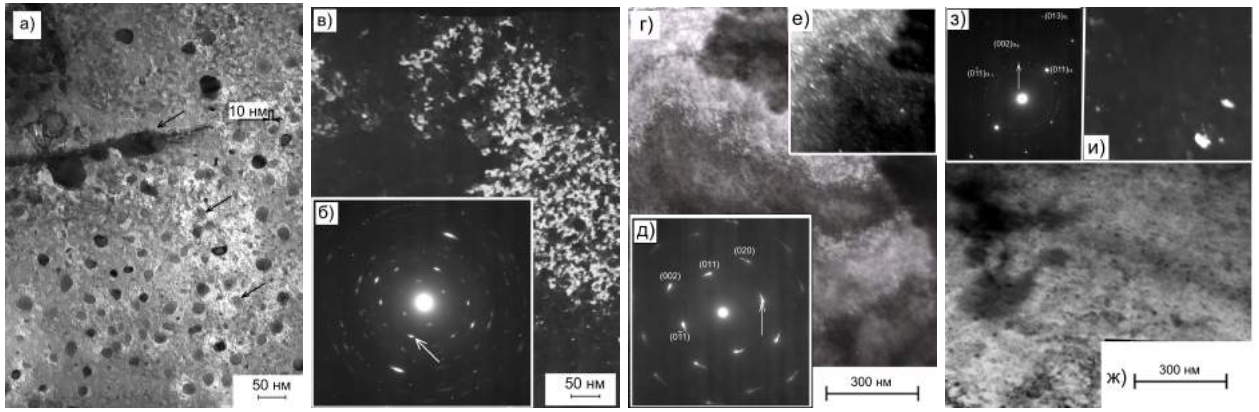


Рис. 8. ПЭМ-изображение структуры после диспергирования  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ : а – светлопольное изображение, б – электронограмма, в – темнопольное изображение в рефлексе (210)  $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зоне неполного растворения оксида; г – светлопольное изображение, д – электронограмма участка, е – темнопольное изображение, полученное в рефлексе (011)  $\text{Cr}$  (мет,  $a = 2,885 \text{ \AA}$ ) участка с полностью растворенным оксидом; ж – светлопольное изображение (темные точки – включения карбида хрома), з – электронограмма участка, где индексами отмечены рефлексы  $\alpha$ -фазы ( $a = 2,866 \text{ \AA}$ ), и – темнопольное изображение, полученное в рефлексе  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , участка на месте бывшего перлитного зерна.

В разделе 5.3 приводятся результаты исследования микроструктуры после диспергирования оксидов хрома в стальной матрице методом ВЛС. Вблизи поверхности обнаруживается восстановленный металлический хром, который регистрируется независимо двумя методами исследований. В первую очередь, наличие нульвалентного хрома доказано методом РФЭС, во-вторых ОЦК-фаза хрома обнаруживается методом ПЭМ как показано на рис. 8.

На основе результатов анализа микроструктуры можно предложить следующую модель строения пленок. На поверхности содержится очень тонкая пленка оксидов хрома и железа, трансформирующаяся по глубине в пленки, содержащие шпинель  $\text{Fe}_x\text{Cr}_{(2-x)}\text{O}_4$  переменного состава, хром и железо в металлическом состоянии и карбиды хрома. Присутствие железа в металлическом состоянии ( $\alpha$  и  $\gamma$ -Fe) может быть объяснено существенно меньшим сродством к кислороду по сравнению с хромом. В тоже время присутствие нульвалентного хрома в пленках, содержащих достаточное количество кислорода требует дополнительного объяснения. Следует отметить два обстоятельства: (а) отдельные кристаллиты хрома одинаково ориентированы; (б) сформированы включения хрома в расплаве, содержащем железо. Известно, что при равновесных условиях затвердевания включений хрома в железе не образуется, так как хром образует с альфа-фазой



непрерывный ряд твердых растворов. Эти два обстоятельства могут быть объяснены с помощью представлений модели высокоскоростного сильно-неравновесного затвердевания. При лазерном воздействии поверхность нагревается до высоких температур, происходит плавление оксидов хрома и стартует процесс его восстановления железом вблизи поверхности расплава. Ввиду того, что время лазерного воздействия мало, жидкость начинает эффективно охлаждаться за счет теплоотвода вглубь образца, и происходит переход к высокоскоростному затвердеванию. Затвердевание начинается со стен и дна расплавленной ванны, где концентрация хрома мала в силу недостатка времени для его равновесного распределения по всему объему расплава. Поэтому, в отличие от равновесной системы железо-хром, где высокотемпературной фазой при содержании хрома выше 13% является  $\alpha$ -Fe, в данной системе затвердевание начинается с роста кристаллитов  $\gamma$ -Fe. Как известно, при высокоскоростном затвердевании возникает явление структурной наследственности в сталях, природа которого тщательно исследована в работах Садовского В.Д., Счастливецова В.М. и др. Суть явления заключается в восстановлении исходной структуры после высокоскоростной лазерной закалки, в том числе из жидкой фазы. При этом существует ориентационная кристаллографическая взаимосвязь между исходными и формирующимися кристаллитами в процессе затвердевания. Безусловно, такая память предыдущей структуры является результатом затвердевания на подложке. Дополнительным фактором, усиливающим структурную наследственность, является высокая скорость затвердевания расплава, которая при используемых режимах лазерной обработки выше скорости абсолютной устойчивости возмущенного фронта для сплава Fe-C. На таких скоростях происходит стабилизация плоского фронта затвердевания и восстановление исходного зерна аустенита. Вследствие того, что скорость  $V_S$  движения фронта затвердевания превышает скорость  $V_D$  релаксации диффузионного потока хрома, образовавшиеся при высоких температурах области с высоким содержанием восстановленного металлического хрома не успевают релаксировать к равновесному состоянию, при этом возникают участки высокого содержания хрома в твердом растворе (Cr;Fe). Затвердевание данных участков (формирование ОЦК фазы) происходит совместно с остальным аустенитным зерном (плоский фронт затвердевания), что объ-

ясняет возникновение ориентационной взаимосвязи кристаллографических направлений пространственно разделенных включений хрома.

Смещение равновесия в сторону нульвалентного хрома в реакции восстановления из оксида возможно благодаря достижению высоких температур в ВЛС процессе. Андреев Ю.Я. разработал термодинамическую модель пассивных пленок на поверхности хромистых нержавеющей сталей, которая может объяснить появление восстановленного хрома в поверхностных слоях образцов после лазерной обработки. Модель принимает во внимание вклад поверхностной энергии  $\Delta G_S$  в изменение энергии Гиббса в ходе реакции.

**Шестая глава** посвящена исследованию электрохимических свойств компактов и покрытий, полученных методом ВЛП/ВЛС. Описано заметное повышение коррозионной стойкости компактов и покрытий. На примере сплава Ni-Fe показано улучшение антикоррозионных свойств с одновременным повышением активности таких материалов в реакции катодного выделения водорода. Повышенная катодная активность образцов и их хорошая коррозионная стойкость является результатом неомогенной структуры ВЛП-компактов.

Показано, что состав поверхностных слоев после диспергирования оксида хрома, характеризующийся растворением включений оксида хрома, формированием шпинельных структур  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  и восстановлением оксида хрома до металлического состояния, обеспечивает повышенные антикоррозионные свойства. Состав и свойства слоев аналогичны составу и свойствам пассивационных слоев, придающих высокую коррозионную стойкость сплавам Fe-Cr.

Диспергирование ультрадисперсного порошка графита в стальной матрице методом ВЛС позволяет получать слои, которые в широкой области анодных и катодных потенциалов ведут себя подобно идеально поляризуемому электроду и полностью блокируют протекание анодного растворения железа.

Диспергирование оксидов в циркониевой матрице методом ВЛС обладает возможностями существенного улучшения коррозионной стойкости циркониевых изделий как в условиях электрохимической коррозии, так и при высокотемпературной коррозии в реакторах. Существенное улучшение

стойкости к высокотемпературной коррозии образца, обработанного в аргоне, связано с отсутствием образования стехиометрических оксидов в поверхностных слоях. Было показано, что естественно сформированные оксидные пленки недостаточно эффективно препятствуют процессу коррозионного разрушения образцов. Напротив, когда оксидные фазы растворены в циркониевой матрице (с формированием межфазных переходов), возникает состояние, препятствующее протеканию процессов высокотемпературного коррозионного разрушения поверхности.

Показано, что перенапряжение водорода на образцах с карбидовольфрамовым покрытием существенно ниже, чем на электроде из стали-20 в тех же условиях. Изложенное дает основание для вывода о перспективности предложенной технологии для создания высокоактивных катодных материалов любых линейных размеров.

На примере композита Al–C рассмотрена возможность использования метода ВЛС для изготовления электродов электрохимических конденсаторов с большой активностью и заданной структурой и химическим составом.

**В заключении** подводятся итоги работы, формулируются основные научные результаты и выводы диссертационной работы.

По результатам исследований получены 4 патента РФ на изобретения и 5 актов внедрения. Основные положения и результаты диссертационного исследования отражены в 45 публикациях по теме диссертации, в том числе:

**Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов диссертационного исследования**

1. Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной высокоскоростной перекристаллизации // Физика металлов и металловедение. 2002. Т. 94, № 2. С. 100 – 110.

2. Ломаев Г. В., Харанжевский Е. В. Контроль лазерного упрочнения методом эффекта Баркгаузена // Дефектоскопия. 2000. № 9. С. 16 – 26.

3. Ломаев Г. В., Харанжевский Е. В. Упрочняющая обработка поверхности методом высокоскоростной лазерной перекристаллизации // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 3. С. 27 – 32.

4. Ломаев Г. В., Харанжевский Е. В. Оптимизация режимов лазерного упрочнения режущих поверхностей рабочих органов почвообрабатывающих машин // Доклады Россельхозакадемии. 2002. № 3. С. 21 – 28.

5. Галенко П. К., Харанжевский Е. В., Данилов Д. А. Высокоскоростная кристаллизация конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // Журнал технической физики. 2002. Т. 72, № 5. С. 48 – 55.

6. Haranzhevskiy E. V., Danilov D. A., Krivilyov M. D., Galenko P. K. Structure and mechanical properties of structural steel in laser resolidification processing // Materials Science and Engineering A. 2004. Vol. 375 –376. P. 502 –506.

7. Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д., Данилов Д. А., Галенко П. К. Структура и механические свойства конструкционной стали при лазерной обработке поверхности // Материаловедение. 2004. № 6. С. 21 –22.

8. Харанжевский Е. В., Ипатов А. Г., Климова И. Н., Стрелков С. М. Лазерное спекание ультрадисперсных порошковых материалов на основе железа // Физика металлов и металловедение. 2009. Т. 108, № 5. С. 534 –540.

9. Стрелков С. М., Харанжевский Е. В., Ипатов А. Г. Износостойкость пористых покрытий // Сельский механизатор. 2010. № 3. С. 31 –32.

10. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д., Е.Садиоков Э. Коррозионно-электрохимическое поведение композитных слоев на основе железа, полученных лазерным спеканием // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 9. С. 33 –37.

11. Кривилев М. Д., Харанжевский Е. В., Гордеев Г. А., Анкудинов В. Е. Управление лазерным спеканием металлических порошковых смесей // Управление большими системами. М.: ИПУ РАН. 2010. Т. 31. С. 299 –322.

12. Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д. Лазерное спекание нанокompозитов Fe-Ni // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111, № 1. С. 54 –63.

13. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д. Коррозионно-электрохимическое поведение композитных слоев, полученных лазерным спеканием наноразмерных порошков железо—никель // Коррозия: материалы, защита. 2011. № 5. С. 18 –24.

14. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д. и др.

Коррозионно-электрохимическое поведение стали 40х, подвергнутой лазерной обработке // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 2. С. 255 –261.

15. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д. Катодное выделение водорода на поверхности нанокompозитных слоев полученных лазерным спеканием порошков железо-никель // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 3. С. 419 –424.

16. Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Влияние распределения никеля на электрохимические свойства синтезированных слоев из нанокompозита Fe –Ni // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 3. С. 235 –239.

17. Костенков С. Н., Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д. Метод определения характеристик взаимодействия лазерного излучения с нанокompозитными порошковыми материалами // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113, № 1. С. 98 – 103.

18. Харанжевский Е. В., Писарева Т. А. Дисперсность материалов электрохимических конденсаторов, полученных механоактивацией и лазерным спеканием систем Al–C // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 3. С. 400 –407.

19. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д. и др. Наноразмерные композиты, полученные лазерным спеканием порошков железо-никель-углерод, как эффективные катоды для электрохимического получения водорода // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 4. С. 617 –625.

20. Харанжевский Е. В., Решетников С. М., Кривилёв М. Д. Коррозионно электрохимические свойства лазерно-индуцированных наноструктур на поверхности сталей // Ядерная физика и инжиниринг. 2013. Т. 4, № 6. С. 543 –548.

21. Харанжевский Е. В., Ипатов А. Г., Писарева Т. А., Гильмутдинов Ф. З. Насыщение графитом поверхности стали при лазерной обработке короткими импульсами // Материаловедение. 2013. № 11. С. 38 –43.

22. Кривилев М. Д., Харанжевский Е. В., Лебедев В. Г. и др. Синтез композитных покрытий при высокоскоростном лазерном спекании металлических порошковых смесей // Физика металлов и металловедение. 2013.

Т. 114, № 10. С. 871 –893.

23. Kharanzhevskiy E. S. Reshetnikov. Chromium oxide dissolution in steels via short pulse laser processing // *Applied Physics A*. 2014. Vol. 115. P. 1469 –1477.

24. Kharanzhevskiy E., Kostenkov S. Modeling of laser radiation transport in powder beds with high-dispersive metal particles // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. Vol. 586. P. S246 –S249.

25. Садиоков Э. Е., Харанжевский Е. В., Решетников С. М., Гильмутдинов Ф. З. Повышение коррозионной стойкости нелегированной стали нанесением оксидноникелевых слоев методом импульсного лазерного облучения // *Коррозия: материалы и защита*. 2014. № 2. С. 13 –18.

26. Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д., Решетников С. М. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение наноструктурных оксиднохромовых слоёв, полученных лазерным облучением нелегированной стали короткими импульсами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50, № 6. С. 649 –656.

27. Костенков С. Н., Харанжевский Е. В. Численное исследование переноса лазерного оптического излучения в высокодисперсных порошковых средах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2014. Т. 16, № 1. С. 68 –81.

28. Писарева Т. А., Харанжевский Е. В. Зависимость электроёмкости нанокompозита активированный уголь–металл от внутреннего сопротивления активного слоя // *Химическая физика и мезоскопия*. 2014. Т. 16, № 3. С. 444 –451.

29. Kharanzhevskiy E., Ipatov A., Nikolaeva I., Zakirova R. Short-Pulse Laser Sintering of Multilayer Hard Metal Coatings: Structure and Wear Behavior // *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*. 2015. Vol. 2. P. 91 –102.

30. Харанжевский Е. В., Решетников С. М., Гильмутдинов Ф. З., Писарева Т. А. Коррозионно-электрохимическое поведение наноразмерных графитных слоев, нанесенных на поверхность нелегированной стали импульсным лазерным облучением // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. № 5.

31. Гольдфарб В. И., Решетников С. М., Харанжевский Е. В. и др. Экспериментальное исследование материалов опор скольжения колеса и

смазочных материалов в низкоскоростных тяжело нагруженных спиральных редукторов // Вестник машиностроения. 2015. № 5. С. 53 – 60.

### **Статьи в журналах и сборниках научных работ**

1. Кривилев М. Д., Данилов Д. А., Харанжевский Е. В., Галенко П. К. Отбор микроструктуры при лазерной перекристаллизации конструкционной стали // Вестник Удмуртского Университета: Физика. 2005. № 4. С. 117 – 128.

2. Харанжевский Е. В., Ипатов. А. Г. Микроструктура и свойства сплавов при лазерной перекристаллизации порошковых материалов на основе железа // Вестник Удмуртского Университета: Физика. 2007. — 88 – 97. № 4.

3. Kharanzhevskiy E., Reshetnikov S. New technique of laser sintering of Fe-Ni nanocomposites // Proceedings of the 2010 Material Research Society (MRS) Fall Meeting, Boston, USA, November 29 - December 3 2010.

4. Кривилёв М. Д., Гордеев Г. А., Анкудинов В. Е., Харанжевский Е. В. Нестационарный теплоперенос при фазовых переходах в пористых материалах // Вестник Удмуртского Университета: Физика. Химия. 2010. № 1. С. 42 – 53.

5. Gordeev G.A., Ankudinov V. E., Krivilyov M. D., Kharanzhevskiy E. V. Optimisation of processing parameters in laser sintering of metallic powders // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2011. Vol. 27. P. 012079 – 012086.

6. Gordeev G. A., Ankudinov V. E., Krivilyov M. D., Kharanzhevskiy E. V. Optimization of processing parameters in laser sintering of metallic powders // Abstract book of the 3rd International Conference on Advances in Solidification Processes (ICASP-3), Rolduc Abbey / Aachen, 7-10 June. 2011.

7. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение стали У-10, подвергнутой лазерной обработке // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия. 2012. № 2. С. 37 – 42.

8. Решетников С. М., Харанжевский Е. В., Кривилев М. Д. и др. Коррозионно-электрохимические свойства композитных слоев, полученных лазерным спеканием наноразмерных порошков железо-никель-углерод // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия. 2012. №

4. С. 29 –36.

9. Харанжевский Е. В., Костенков С. Н. 2D моделирование переноса лазерного излучения в дисперсных металлических порошковых средах // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия. 2012. № 3. С. 33 –43. 343

10. Костенков С. Н., Харанжевский Е. В. Рассеяние лазерного излучения на полидисперсных сферических частицах // Вестник Удмуртского Университета. Физика. Химия. 2012. № 1. С. 31 –38.

11. Харанжевский Е. В., Ипатов А. Г., Николаева И. С. Влияние параметров обработки на плотность покрытий из твердого сплава, полученного короткоимпульсным селективным лазерным спеканием // Вестник Удмуртского Университета: Физика. Химия. 2014. № 1. С. 51 –57.

#### **Учебные и учебно-методические пособия**

1. Харанжевский Е. В., Кривилёв М. Д. Физика лазеров, лазерные технологии и методы математического моделирования лазерного воздействия на вещество / Учебное пособие для вузов. Издательство: УдГУ, Ижевск, 2011. С. 187.

2. Ипатов А.Г., Харанжевский Е.В., Стрелков С.М. Структура и свойства сталей / Учебное пособие для вузов. Издательство: ГСХА, Ижевск, 2012. 62 с.

3. Харанжевский Е.В. Лазерные технологии / Учебная программа. Издательство: УдГУ, Ижевск, 2013. 22 с.