На правах рукописи

ПРОЗОРОВА Майя Сергеевна

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Белгород – 2013

Работа выполнена на базе
центра коллективного пользования научным оборудованием
«Диагностика структуры и свойств наноматериалов»
ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный
национальный исследовательский университет»

Научный руководитель:	**Ковалева Марина Геннадьевна**, кандидат физико–математических наук
Официальные оппоненты:	**Арсентьева Ирина Петровна**, доктор физико–математических наук, профессор, ФГБОУ ВПО Московский Государственный Открытый Университет им. В.С.Черномырдина
	Ястребинский Роман Николаевич, кандидат физико–математических наук, ФГАОУ ВПО Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Ведущая организация:	ФГБОУ ВПО «Тульский государственный университет »

Защита состоится «19» декабря 2013 г. в «14» часов на заседании специализированного совета Д 212.015.04 при ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», адрес: 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по адресу: 308015, г. Белгород, ул. Победы,85.

Автореферат разослан «18» ноября 2013 г. и размещен на официальном сайте Белгородского государственного национального исследовательского университета (http://www.bsu.edu.ru).

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.015.04
кандидат физико-математических наук,
доцент В.А. Беленко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одной из важнейших проблем современной промышленности является низкая работоспособность локальных рабочих поверхностей деталей машин и инструмента, которые подвергаются контактным и тепловым нагрузкам. Это, например, режущая кромка металлорежущего инструмента, формирующая поверхность штампа, изнашиваемые поверхности деталей машин и т.д.

В настоящее время для упрочнения изделий и улучшения физико–механических свойств поверхности металлов и сплавов применяют защитные покрытия, обладающие высокими физико–механическими и химическими показателями: твердостью, стойкостью к износу и воздействию агрессивной среды, низкой тепло– и электропроводностью и т.д., что позволяет значительно повысить ресурс и надежность конструкционных деталей. Для изготовления защитных покрытий, отвечающих широкому ряду вышеперечисленных требований, широко применяют оксидно–алюминиевую керамику.

Применяемые на практике методы модификации поверхности защитными покрытиями на основе оксида алюминия (физические, химические и электрохимические), а также более новые (ионная имплантация, ионно–ассистируемое осаждение пленок, химическое и физическое испарение материала, электронно–лучевая обработка) не всегда могут напрямую привести к желаемому эффекту. Сравнительно новым направлением в данной области считается модификация поверхности с помощью многокамерной детонационной технологии, которая относится к газотермическим методам модификации покрытий. Метод многокамерного детонационного нанесения обеспечивает получение качественных покрытий при меньших затратах электроэнергии, компонентов горючей газовой смеси (по сравнению с другими газотермическими методами), а также позволяет получать покрытия толщиной до 500 мкм в условиях серийного производства. Однако, физические процессы, протекающие в процессе многокамерного детонационного напыления, во многом специфичны. Во время напыления порошковый материал с высокой скоростью осаждается на подложку, а в процессе формирования напыленного слоя на него воздействуют ударные волны. Как следствие, формирующаяся структура покрытия насыщается большим количеством неравновесных дефектов и мелкодисперсными частицами новых фаз. Все эти явления определяют твердость, гомогенность и изотропность образующегося покрытия, его сплошность, пористость, склонность к трещинообразованию, механические, адгезионные и когезионные характеристики и теплопроводность, определяя, таким образом, рабочие характеристики покрытия. Поскольку отсутствует единая теория, позволяющая определять условия напыления расчетным путем, необходимо проводить оптимизацию процесса напыления на основании ряда исследований, основанных на изучении физико–химических явлений, сопровождающих получение покрытий. Также для устранения пористости, улучшения адгезии к подложке и изменения структуры керамических покрытий используют несколько способов их модифицирования: оплавление электронными

пучками, повторный проход плазменной струи, но уже без порошка покрытия, а также введение в покрытие дополнительных связующих компонентов и др. Наиболее экономически выгодным является метод снижения пористости путем одновременного повышения температуры и скорости осаждаемого порошка, с последующим улучшением механических свойств покрытий посредством высокотемпературного отжига системы «керамическое покрытие Al_2O_3, – металлическая подложка. Однако в настоящее время в литературных источниках нет пока общего мнения о характере влияния высокотемпературного отжига на структурные и фазовые превращения в системах «керамическое покрытие – подложка». Таким образом, исследование влияния условий процесса нанесения керамических покрытий на основе оксида алюминия и последующего высокотемпературного отжига на структурно–фазовые превращения и изменение физико–механических свойств в системе «керамическое покрытие – металлическая подложка» весьма актуально.

Исходя из вышеизложенного, **целью диссертационной работы** является установление закономерностей формирования структурно–фазового состояния, анализ особенностей структуры и свойств, в том числе после термической обработки наноструктурных керамических покрытий из порошка Al_2O_3, полученных методом многокамерного детонационного напыления, и определение на основании сравнительного анализа полученных экспериментальных данных оптимальных условий формирования покрытий с повышенными эксплуатационными свойствами.

Достижение цели, поставленной в данном исследовании, возможно при решении ряда взаимосвязанных научных задач теоретического и экспериментального характера, что и определяет актуальность и научную ценность исследований в данном направлении.

Для достижения поставленной цели в работе ставились и решались следующие **основные задачи**:

1. Определить закономерности формирования структурно–фазового состояния системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» в зависимости от условий процесса многокамерного детонационного напыления (состав детонирующей газовой смеси, диаметр ствола, длина ствола).

2. Определить влияние изменений структурно–фазовых характеристик на физико–механические свойства (микротвердость, износостойкость) системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка». Дать научно–обоснованные рекомендации по выбору условий многокамерного детонационного напыления наноструктурных керамических покрытий Al_2O_3 на металлические подложки.

3. Установить закономерности формирования границы раздела «керамическое покрытие – металлическая подложка». Предложить математическую модель процесса формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «керамическое покрытие – металлическая подложка».

4. Обосновать выбор условий термической обработки системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» и

разработать схему высокотемпературного отжига системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» для повышения ее эксплуатационных характеристик.

Научная новизна

1. Для исследуемых систем установлены закономерности формирования наноструктурного состояния в детонационных порошковых покрытиях из оксида алюминия, нанесенных многокамерным детонационным методом.

2. Впервые установлен факт формирования переходной интерметаллидной зоны на границе «керамическое покрытие – металлическая подложка». Экспериментально исследована морфология образовавшихся интерметаллидных фаз (Fe_2Al_5, $FeAl_3$ – подложка Ст3кп и TiAl, $TiAl_3$ – подложка ОТ4св), установлена их объемная доля, тип и параметры решеток.

3. Предложена математическая модель формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «керамическое покрытие – металлическая подложка», заключающаяся в исследовании динамического изменения контактной зоны и учитывающая изменение условий многокамерного детонационного осаждения керамических покрытий из оксида алюминия.

4. Даны научно–обоснованные рекомендации по выбору условий (состав газовой детонационной смеси, длина и диаметр ствола) многокамерного детонационного напыления керамических покрытий Al_2O_3 на металлические подложки. Полученные результаты носят общий характер и могут быть применены к широкому классу керамических порошковых защитных покрытий.

Практическая ценность работы

Технология получения наноструктурных керамических покрытий из порошковых материалов на основе оксида алюминия может быть использована для модифицирования поверхностных слоев различного инструмента и изделий специального назначения в различных отраслях промышленности.

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы при разработке технологии получения новых наноструктурных керамических покрытий из порошковых материалов на основе оксида алюминия с повышенными эксплуатационными свойствами (низкой пористостью не более 0,5 %, высокой твердостью, износо–, термо– и коррозионной стойкостью), которые позволят радикально в 5…10 раз повысить ресурс рабочей поверхности металлических изделий узлов и деталей.

Фундаментальное значение полученных результатов заключается в последующем развитии представлений о механизмах формирования многофункциональных наноструктурных керамических покрытий из тугоплавких порошковых материалов на рабочих поверхностях металлических изделий.

Полученные в ходе выполнения работы результаты зарегистрированы в качестве «ноу–хау» «Многослойное износостойкое термостойкое покрытие».

Основные положения, выносимые на защиту

1. Закономерности влияния условий процесса многокамерного детонационного напыления (состав детонирующей газовой смеси, диаметр ствола, длина ствола) на изменение структуры, фазового состояния и физико–

механических свойств (микротвердость, износостойкость) системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка».

2. Научно–обоснованные рекомендации по выбору режимов многокамерного детонационного напыления наноструктурных керамических покрытий Al_2O_3 на металлические подложки.

3. Закономерности формирования границы раздела «покрытие – подложка». Модель процесса формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «покрытие – подложка».

4. Режимы высокотемпературного отжига системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» для повышения ее эксплуатационных характеристик.

Связь работы с научными программами и темами

Диссертационная работа выполнена в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета в рамках государственного контракта №14.740.11.1017 «Разработка технологии получения многофункциональных наноструктурных композиционных покрытий на основе титана с повышенными эксплуатационными свойствами»; государственного контракта № 16.552.11.7004 «Развитие центром коллективного пользования научным оборудованием комплексных исследований в области разработки и аттестации перспективных керамических и композиционных объемных материалов (наноматериалов) и покрытий конструкционного и функционального назначений»; государственного контракта № 16.552.11.7087 «Обеспечение центром коллективного пользования научным оборудованием комплексных исследований в области разработки и аттестации перспективных керамических и композиционных наноматериалов (приоритетные направления развития науки, технологий и техники РФ: индустрия наносистем; энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика)»; гранта РФФИ № 12–08–31060 мол_а «Изучение закономерностей и определение условий формирования многофункциональных нанокомпозиционных керамических покрытий из тугоплавких порошковых материалов на рабочих поверхностях металлических изделий»; гранта Президента Российской Федерации 2013 года МК–215.2013.8 «Закономерности модифицирования керамических защитных покрытий из тугоплавких материалов высокотемпературным отжигом, плазменными методами и электрическим током в контролируемой среде».

Апробация результатов работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных конференциях: 3–я Международная Самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких соединений” (Киев, Украина, 2012); Международная научно–техническая конференция "Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ’12)" (Санкт–Петербург, Россия, 2012); The 2nd International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (NAP–2012) (Алушта, Украина, 2012); IX–th International conference, Ion implantation and other applications of ions and electrons (Kazimierz Dolny, Poland, 2012); 11 In-

ternational conference of a «Films and Coatings – 2013» (Санкт–Петербург, Россия, 2013); The 21th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE–21) (Tenerife, Canary Islands, Spain, 2013); 5th International Conference NANOCON 2013 (Brno, Czech Republic, 2013).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, в том числе шесть – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и 1 свидетельство о регистрации «ноу–хау».

Личный вклад автора состоит в:

– проведении экспериментальных исследований структуры методами оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии с элементами анализа характеристического рентгеновского излучения системы «наноструктурное керамическое покрытие – металлическая подложка» до и после высокотемпературного отжига;

– формулировке модели и проведении расчета параметров формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «керамическое покрытие – металлическая подложка»;

– исследовании механических свойств (микротвердость, износостойкость) системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» до и после высокотемпературного отжига;

– в анализе полученных результатов, их обсуждении, в формулировании выводов диссертации.

Все результаты, приведенные в диссертации, получены при непосредственном участии автора и научного руководителя к.ф.–м.н. Ковалевой М.Г.

Соавторы публикаций д.т.н. Тюрин Ю.Н., к.т.н. Колисниченко О.В. наносили керамическое покрытие из порошка оксида алюминия в институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины; к.ф.м.н. Василик Н.Я. принимал участие в измерении давления и расчете скорости газового потока в стволе установки при нанесении наноструктурных керамических покрытий из порошка оксида алюминия.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и отмечена новизна работы, указана цель исследования, научная и практическая значимость полученных результатов. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава «Методы, закономерности формирования, особенности микроструктуры и свойств керамических покрытий из оксида алюминия» является обзорной и состоит из четырех разделов. В первой главе на основе анализа литературных данных изложены современные представления о технологии нанесения порошковых покрытий газотермическими методами, указаны их достоинства и недостатки. Приведены физические закономерности формирования детонационных покрытий из оксида алюминия, также даны общие характеристики взаимодействия порошковых покрытий с поверхностью подложки. Проведён обзор работ по исследованию структуры и физи-

ко–механических свойств газотермических порошковых покрытий. Описаны физические основы термической обработки системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» высокотемпературным отжигом.

На основании анализа литературных данных сделан вывод о том, что проведение комплексных исследований процессов, происходящих при многокамерном детонационном напылении покрытий и влияния их на структуру и свойства, а также возможности применения высокотемпературного отжига для последующего улучшения механических характеристик системы «керамическое покрытие – подложка» является актуальным. Данные исследования позволят расширить представления о механизмах модифицирования системы «покрытие – подложка» и разработать пути повышения механических свойств защитных износостойких керамических покрытий на основе оксида алюминия. В заключение определена цель исследования и сформулированы основные задачи.

Во второй главе «Оборудование. Материалы и методики исследования керамических покрытий из оксида алюминия» дано подробное описание метода получения наноструктурных керамических покрытий из оксида алюминия, который основан на применении многокамерного детонационного напыления покрытий.

В Институте электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины на двухкамерном кумулятивно–детонационном устройстве [1, 2] были получены четыре серии покрытий из порошка оксида алюминия на металлических подложках (табл. 1).

Керамические покрытия из порошка оксида алюминия были нанесены на подложку из стали Ст3кп и титанового сплава ОТ4св.

Таблица 1.

Параметры нанесения порошка оксида алюминия на металлические подложки

Расход компонентов топливной смеси, $м^3/ч$			Питатель тип/расход	Длина ствола, мм	Расход порошка, г/ч	Внутренний диаметр ствола	Скорость порошкового потока у подложки, ± 200, м/с
Кислород	Пропан (30 %) +бутан (70 %)	Воздух					
Сталь Ст3кп							
Серия 1							
*2.27/**3.55	*0.4/**0.77	*1.25/**1.1	воздух/0.6	300	550	16	1000
Серия 2							
*4.16/**3.55	*0.8/**0.54	*0.25/**0	воздух/1.2	400	720	16	1200
Серия 3							
*4.16/**3.55	*0.8/**0.54	*0.25/**0	воздух/1.2	500	720	16	1300
Титановый сплав ОТ4св							
Серия 4							
*4.16/**3.55	*0.8/**0.70	*4.0/**3.2	воздух/1.2	500	550	18	1300
*камера 1, **камера 2							

Дано обоснование выбора и приведено краткое описание методов исследования и используемого оборудования:

– оптическая микроскопия с элементами количественного анализа – оптический инвертированный микроскоп OLYMPUS GX51;

– растровая электронная микроскопия, в том числе – метод дифракции обратно рассеянных электронов и метод анализа спектров характеристического рентгеновского излучения – растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D, Quanta 600 FEG и Nova NanoSEM 450 (РЭМ);

– рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализ – порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV (CuKα – излучение, Ni фильтр);

– просвечивающая электронная микроскопия – просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM 2100 (ПЭМ);

– атомно–силовая микроскопия – зондовый микроскоп INTEGRA AURA (NT–MDT) (СЗМ);

– микротвердометрия – автоматизированный твердомер AFFRI DM–8 по методу микро–Виккерса;

– трибометрия – автоматизированный высокотемпературный трибометр High–temperature Tribometer CSM Instruments;

– измерения размера частиц с использованием эффекта динамического рассеяния света – лазерный анализатор размера частиц Analysette 22 NanoTec;

– пробоподготовка образцов – приборы для ручной полировки и шлифовки LaboPol–5, отрезной станок для фольг Accustom–5, станок электроэрозионный – Sodick AQ300L, ионная пушка Fashione 1010 ION MILL;

– высокотемпературный отжиг – печь для отжига и закалки LT 5/12/B180 Nabertherm GmbH, печь для отжига в среде аргона VHT 8/22–GR Nabertherm GmbH.

Для травления сплава ОТ4св использовали реактив: плавиковая и азотная кислота в соотношении 20:1, для стали Ст3кп – реактив 3 % раствор азотной кислоты в спирте.

Используемое оборудование входит в состав приборной базы Центра коллективного пользования научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского университета.

Третья глава «Влияние условий многокамерного детонационного процесса формирования керамических покрытий из порошка оксида алюминия на изменение структуры и свойств системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» посвящена изучению влияния условий многокамерного детонационного напыления на изменение микроструктуры и физико–механических свойств системы «керамическое покрытие – металлическая подложка».

Для формирования керамических покрытий использовали порошок оксида алюминия с основной фракцией 5.6 – 22.5 мкм и распределением частиц по размерам (d(0.1): 8.05 мкм, d(0.5): 15.97 мкм, d(0.9): 26.71 мкм).

Приведены результаты исследования микроструктуры, морфологии, элементного и фазового состава порошка оксида алюминия (рис. 1) и полученных на его основе детонационных покрытий на металлических подложках (рис. 2).

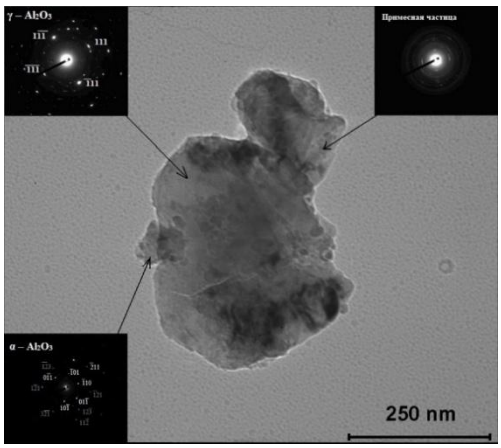

Рис. 1. Микроструктура исходного порошка Al_2O_3
с электронной микродифракцией (ПЭМ)

Методом рентгеноструктурного анализа определены типы и параметры решеток фаз порошка оксида алюминия и поверхности детонационных покрытий на основе порошка оксида алюминия (табл. 2).

По данным электронно – микроскопических исследований микроструктуры покрытий на поперечном шлифе «керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» (рис. 2) установлено, что в процессе многокамерного детонационного напыления порошка $A1_2O_3$ при указанных выше параметрах (табл. 1) на подложке формируется покрытие с характерной для газотермических покрытий структурой.

Серия 1 покрытий из порошка оксида алюминия была получена с рыхлой структурой и пористостью порядка 6–10%, что неудовлетворительно сказывается на износостойкости и микротвердости покрытий. Это связано с недостаточной скоростью напыления и температурой напыляемого материала [3]. В результате сформировано покрытие с преимущественно γ – Al_2O_3 и, как следствие, с низкой прочностью покрытия (рис. 2).

Для улучшения качества покрытий была изменена:

– пропорция горючей смеси в составе разгоняющего порошок газа для увеличения температуры продуктов детонации и скорости газового потока на выходе из ствола до 2000 м/с;

– длина ствола (сопла) – для увеличения скорости порошка на выходе из многокамерного газодинамического устройства с 1000 до 1200 м/с.

Таблица 2

Фазовый состав порошка и покрытия Al_2O_3

Материал	Фазовый состав (%), пространственная группа и параметры кристаллической решетки				
	α – Al_2O_3 R–3c, гексагональная (тригональная)	γ – Al_2O_3 Fd–3m, ГЦК	θ – Al_2O_3 C12/m1, моноклинная	Примеси (SiO_2, Fe)	Аморф
1	2	3	4	5	6
Порошок Al_2O_3	3.83 *a = 4.7590, c = 12.9919*	92.34 *a = 7.9333*	–	3.83	–

1	2	3	4	5	6
Покрытие Al_2O_3					
Серия 1	11 *a = 4.7579,* *c = 12.9833*	89 *a = 7.9104*	–	–	–
Серия 2	27 *a = 4.7639,* *c = 13.0042*	51 *a = 7.9109*	22 *a = 11.8069,* *b = 2.9385,* *c = 5.6903,* *<β = 111.03*	–	–
Серия 3	47 *a = 4.7599,* *c = 12.9923*	13 *a = 7.9004*	40 *a = 11.8207,* *b = 2.9164,* *c = 5.6578,* *<β = 109.74*	–	–
Серия 4	13.35 *a = 4.4588,* *c = 12.9902*	9.5 *a = 7.8895*	75.35 *a = 11.8275,* *b = 2.9095,* *c = 5.6319,* *<β = 104.09*	0.3	1.55

Следует отметить, что длина сопла также влияет на значение эффективности осаждения порошка, которое связано с полной энергией напыляемого порошкового облака [4]:

$$E_p = E_{pt} + E_{pk} = m\left[\left(\int_{T_{p0}}^{T_{pe}} c_p(T_p)dT_p + L\right) + 0.5v_p^2\right] \quad (1)$$

где E_{pt} – тепловая энергия частицы; E_{pk} – кинетическая энергия частицы; m – масса частицы; $c_p(T_p)$ – функциональная зависимость удельной теплоемкости частицы от ее температуры T_p; L – теплота плавления материала частицы; v_p – скорость частицы (связана с изменением длины сопла).

Эффективность осаждения порошкового материала была увеличена от 55 до 65 % при изменении длины сопла газодинамического устройства с 300 до 500 мм.

В результате произведенных изменений пористость покрытий во второй серии экспериментов была снижена до величины порядка 3%, увеличилось содержание $\alpha - Al_2O_3$, однако содержание $\gamma - Al_2O_3$, осталось высоким, что нежелательно для диэлектрических свойств покрытий, по причине гигроскопической природы $\gamma - Al_2O_3$ и низкой диэлектрической прочностью, по сравнению с $\alpha - Al_2O_3$.

Изменение длины сопла до 500 мм (серия 3 и 4) позволило увеличить скорость порошка до 1300 м/с.

Покрытия (серия 3 и 4) характеризуются высокой микротвердостью, низкой пористостью (0.5–1% – серия 3; 1–1.5% – серия 4) и отсутствием дефектов на границе «керамическое покрытие – металлическая подложка» что свидетельствует о правильности выбора температурно–скоростного режима многокамерного детонационного процесса.

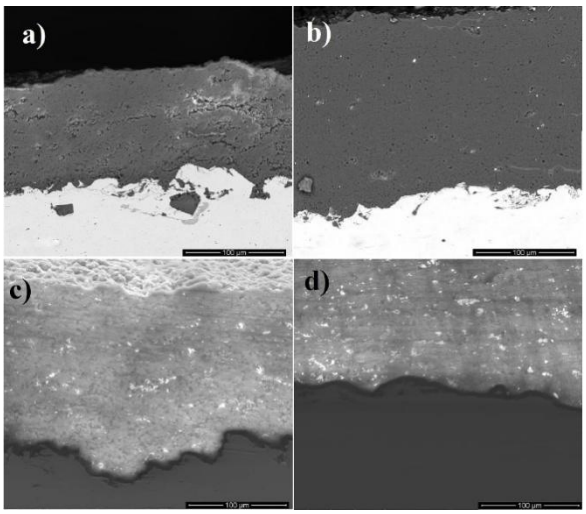

Рис. 2. Микроструктура поперечного шлифа системы «керамическое покрытие – металлическая подложка»: серия 1 (a), серия 2 (b), серия 3 (c), серия 4 (d)

Исследование микроструктуры по поперечному микрошлифу исходного сплава титана ОТ4св и системы «керамическое покрытие Al_2O_3 – сплав ОТ4св» проводили металлографическим методом, для исходной стали Ст3кп и системы «керамическое покрытие – сталь Ст3кп» – методом растровой электронной микроскопии. Из рисунка 3 видно, что нанесение покрытий многокамерным детонационным методом не повлияло на структуру материала подложки.

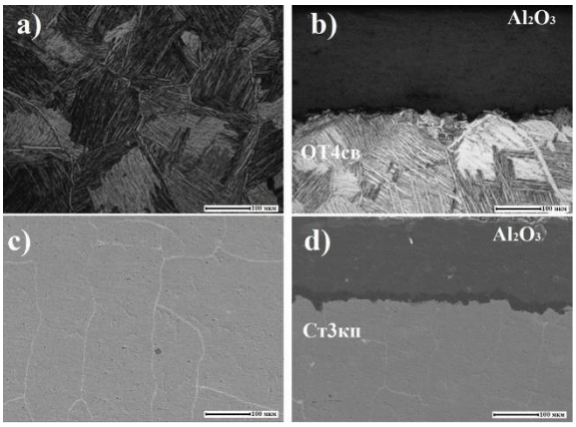

Рис. 3. Микроструктура титанового деформируемого сплава ОТ4св в исходном состоянии (a), системы «керамическое покрытие – сплав ОТ4св» (b); конструкционной углеродистой стали Ст3кп (c); системы «керамическое покрытие – сталь Ст3кп» (d)

Детонационное напыление сопровождается высокой температурой и скоростью частиц порошка, в результате чего крупные фракции порошка оплавляются, а мелкие расплавляются полностью, так формируется слой за слоем. В процессе двойной детонации, порошок приобретает еще более высокую скорость. Следствием данного процесса является увеличение кинетической энергии частицы. При ударе частицы о подложку кинетическая энергия переходит в тепловую. Крупные фракции порошка под действием тепловой энергии оплавляются, преобразовываясь в мелкие (наноразмерные). За один проход формируется

слой ~ 5–15 мкм, скорость охлаждения которого ~ 10^{-8}с. Такой механизм обеспечивает формирование наноструктурного состояния покрытий.

Методом СЗМ был проведен топографический анализ поперечного шлифа системы «керамические покрытие – металлическая подложка» для образцов серии 3 (рис. 4). Среднее арифметическое отклонение профиля R_a для поперечного шлифа наноструктурного керамического покрытия из оксида алюминия составляет 20±1 нм. Результат подтверждает практическое отсутствие пористости и иллюстрирует характерную наноразмерную структуру покрытия.

Зависимость изменения микротвердости от условий нанесения покрытий приведена на рисунке 5. Результаты показали, что микротвердость покрытия из оксида алюминия, независимо от условий многокамерного детонационного напыления, превышает среднее значение твердости стали Ст3кп (346±10 $HV_{0.3}$) почти в 4 раза, а титанового сплава ОТ4св (200±10 $HV_{0.3}$) в 6 раз.

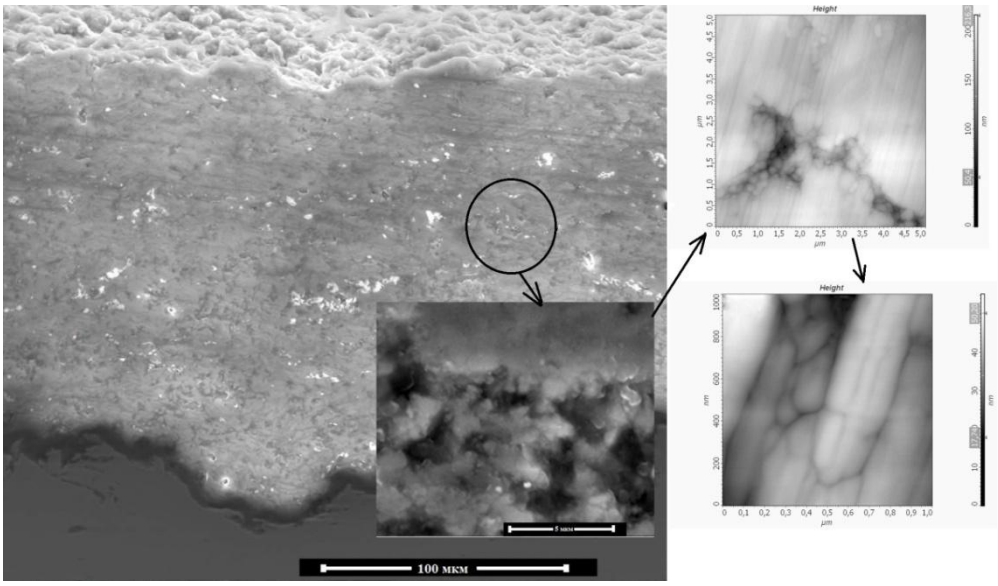

Рис. 4. Топографический анализ наноструктурного состояния поперечного шлифа покрытия (серия 3)

Таблица 3

Трибологические характеристики исследуемых экспериментальных образцов

Образец	Коэффициент трения (μ)		Фактор износа, ($мм^3 \cdot Н^{-1} \cdot м^{-1}$)	
	Начальный	При испытании	Контртела, ($\times 10^{-5}$)	Образца, ($\times 10^{-5}$)
Подложка				
Ст3кп	0.204	0.674	0.269	35.36
ОТ4св	0.154	0.643	0.82	69.7
Покрытие Al_2O_3				
Серия 1	0.187	1.871	1.72	29.46
Серия 2	0.038	0.959	1.61	19.39
Серия 3	0.185	0.887	0.89	2.41
Серия 4	0.162	0.825	1.07	2.15

В таблице 3 приведены результаты трибологических испытаний полученных керамических покрытий и исходных подложек.

Установлено что, изменение условий процесса многокамерного детонационного напыления (изменение состава, увеличение расхода топливной смеси, диаметра и длины ствола) кумулятивно–детонационным устройством с использованием многокамерного газодинамического ускорителя на металлические подложки позволяет:

– формировать наноструктурное состояние в детонационных порошковых покрытиях из оксида алюминия;

– уменьшать пористость наноструктурных керамических покрытий с 5–6% до 1–0.5%;

– получать твердые 1200±25$HV_{0.3}$ для стали и для сплава ОТ4св покрытия с преимущественным содержанием α фазы Al_2O_3 – для стали Ст3кп и θ фазы Al_2O_3 – для сплава ОТ4св;

– увеличивать износостойкость системы «керамическое покрытие – подложка» в 30 раз.

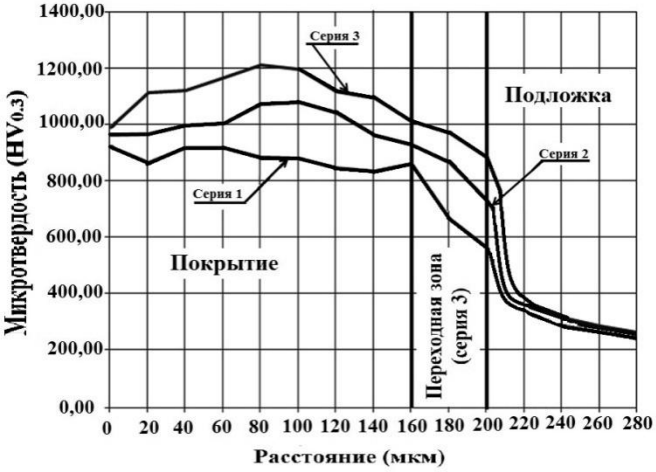

Рис. 5. Зависимость изменения микротвердости системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» от условий многокамерного детонационного нанесения покрытий (серия 1–3)

Четвертая глава «Механизмы формирования переходной зоны на границе раздела «покрытие – подложка» посвящена исследованию переходной зоны «керамическое покрытие – металлическая подложка». В главе 4 рассмотрены процессы формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «керамическое покрытие – металлическая подложка».

При исследовании микроструктуры поперечного шлифа «покрытие – подложка» для покрытий серии 3 и 4 было обращено внимание на более «темную» зону между покрытием и подложкой толщиной ~ 15 мкм (рис. 2 c и d). Дополнительные исследования микроструктуры и химического состава переходного слоя «керамическое покрытие Al_2O_3 – подложка Ст3кп» методами электронной микроскопии (рис. 6) показали наличие перемешивания материала покрытия и подложки с образованием двух слоев. Присутствие железа в переходной зоне можно объяснить его массопереносом из подложки. Присутствие железа в слое между керамическим покрытием и стальной подложкой повышает пластичность последней и способствует релаксации напряжений возникающих при образовании керамического слоя [3].

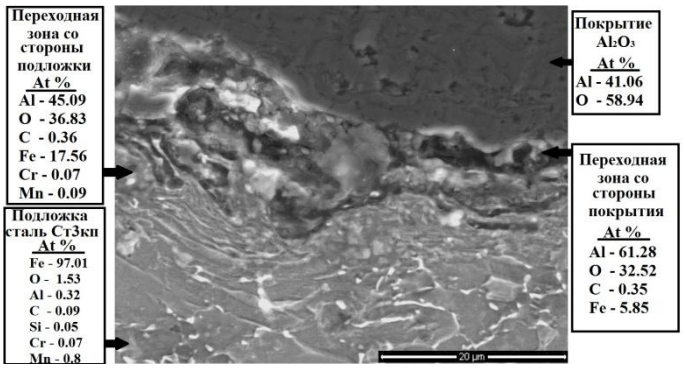

Рис. 6. Микроструктура переходной зоны «покрытие Al_2O_3 – подложка Ст3кп» после травления в 3%–ном растворе азотной кислоты (РЭМ, режим обратно рассеянных электронов)

Для системы «керамическое покрытие Al_2O_3 – подложка ОТ4св» также отмечено перемешивание материала покрытия и подложки на границе перехода, но с образованием одного слоя.

Согласно [5], при нанесении покрытий потоками импульсной плазмы, формируется защитный слой с неоднородным фазовым составом по глубине. Осаждение порошка с помощью высокоскоростных потоков импульсной плазмы может вызвать разрыв высокотемпературной химической связи Al_2O_3 с последующим образованием интерметаллидного соединения железа с алюминием.

Для анализа фазового состава на границе «керамическое покрытие – металлическая подложка» механически отделяли от подложки покрытие и исследовали его со стороны прилегания к подложке.

Рентгенофазовый анализ и исследования методом просвечивающей электронной микроскопии подтвердили наличие интерметаллидных соединений в переходной зоне для покрытий серии 3 и 4 (рис. 7, 8), в то время как для покрытий серии 1 и 2 присутствие данных соединений не зафиксировано.

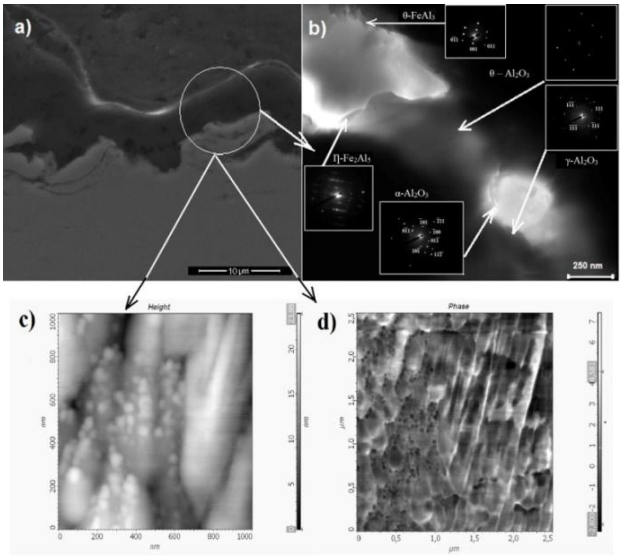

Рис. 7. Микроструктура (a) с дифракцией ПЭМ (b) и топографический анализ переходной зоны (c) с анализом в фазовом контрасте(d) поперечного шлифа системы «керамическое покрытие Al_2O_3 – подложка Ст3кп»

Из полученных экспериментальных данных установлено, что переходная зона «керамическое покрытие Al_2O_3 – подложка Ст3кп» состоит из стехиометрической смеси оксида алюминия, двух типов интерметаллидных соединений $FeAl_3$ и Fe_2Al_5, и аморфной составляющей их смеси O, Fe и Al (табл. 4). Известно, что в процессе сварки стали с алюминием и алюминиевыми сплавами в твердо–жидком состоянии (с расплавленным алюминием и твердым железом (сталью)) образуются два интерметаллида Fe_2Al_5 и $FeAl_3$. Согласно диаграмме состояния системы Fe–Al образование данных типов интерметаллидов возможно из расплава при температуре 1157 и 1171°С, соответственно.

Для покрытий оксида алюминия серии 4 на титановой подложке, в переходной зоне идет формирование интерметаллидов типа TiAl и $TiAl_3$ с температурой 1460 и 1390°С, соответственно.

Известно что, формирование соединения между покрытием и подложкой или образование переходной зоны при синтезе покрытия, явление достаточно редкое. И, как правило, для формирования такой зоны требуется дополнительная термическая обработка.

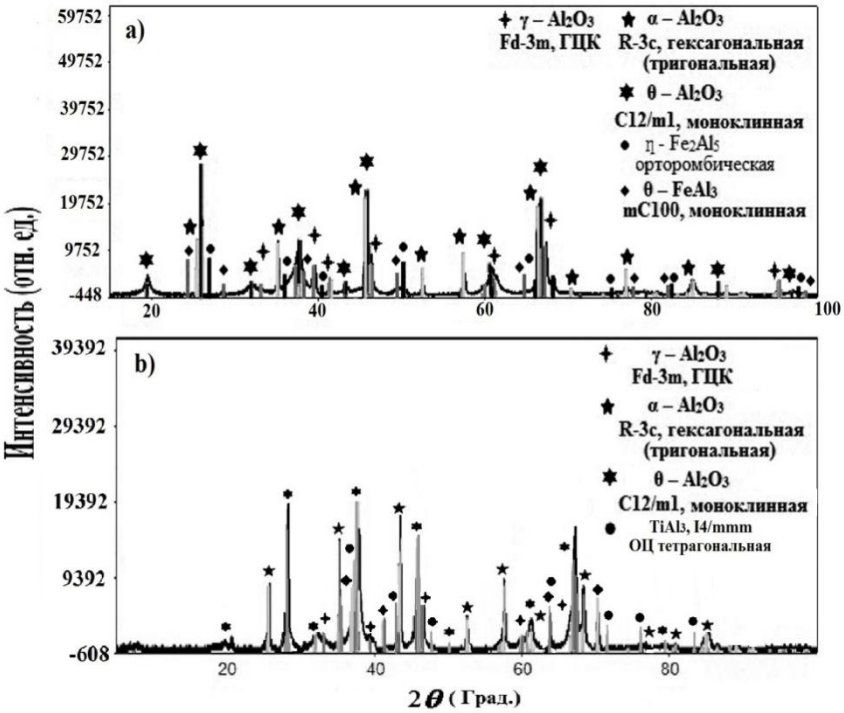

Рис. 8. Рентгенограмма переходной зоны покрытий из порошка оксида алюминия: серия 3 (a); серия 4 (b)

В рамках полученных экспериментальных данных была сформулирована математическая модель процесса фазообразования интерметаллидных соединений на границе «керамическое покрытие – металлическая подложка» и предложено ее численное решение.

Считаем, что покрытие из порошка оксида алюминия наносили единичным слоем. В начальный момент времени t = 0 система находится в разделенном состоянии и реакции взаимодействия покрытия и подложки нет. В про-

цессе синтеза покрытия до заданной температуры нагревается только материал покрытия. При t > 0 система со стороны образования покрытия подвергается многокамерному детонационному осаждению порошкового материала. Считаем, что при оседании порошкового облака на подложку, образуется слой покрытия с высотой h_c. Предположим, что радиус порошкового облака равен площади поверхности образца, тогда температуру в системе и распределение концентрации фаз можно найти из совместного решения одномерного уравнения теплопропроводности и уравнения химической кинетики.

$$\bar{c}\bar{\rho}\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\bar{\lambda}\frac{\partial T}{\partial z}\right) + Q_{общ} \qquad (2)$$

где: c, ρ и λ – теплоемкость, плотность и теплопроводность подложки; T – температура; z – толщина интерметаллидного слоя; $Q_{общ}$ – источник тепла протекающих химических реакций (выводится из решения системы кинетических уравнений для конкретных систем). Граничными условиями для данного уравнения являются:

$$z = 0: \lambda\frac{\partial T}{\partial z} = h_c c_c \rho_c \frac{\partial T}{\partial t} + \sigma\varepsilon(T^4 - T_0^4) - q(t) \qquad (3)$$

где: σ – постоянная Больцмана; ε – коэффициент черноты; T_0 – температура на поверхности подложки; q(t) – эффективный источник энергии. Вид функции q(t) и начальные условия зависят от условий многокамерного детонационного процесса напыления, и имеют вид:

$$q(t) = q_0 f(\nu) \qquad (4)$$

где: $f(\nu) = \sqrt{E_p/m}$, где E_p – величина полной энергии напыляемого материала; m – масса порошкового облака; q_0 – максимальная плотность потока.

Численное решение задачи проводили в два этапа. Решение задачи теплопроводности проводили методом линейной прогонки, решение кинетической задачи – неявным методом Эйлера, описанного в работе [6].

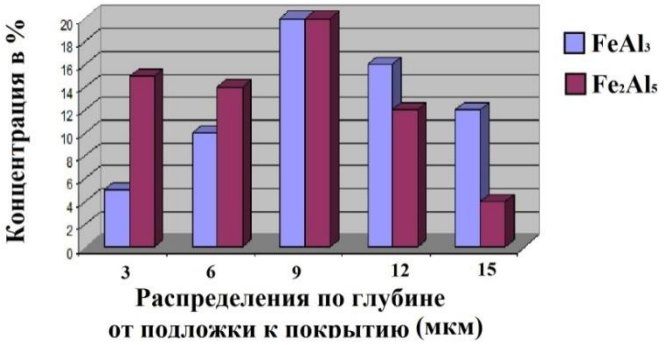

Рис. 9. Концентрация интерметаллидных соединений железа с алюминием по глубине переходной зоны

В результате численного решения поставленной задачи сделан расчет глубины образования переходного интерметаллидного слоя в процессе нанесения детонационных керамических покрытий на металлическую подложку. Показано, что параметры нанесения покрытия существенно влияют на распределение концентрации элементов и тем самым на формирование переход-

ной зоны между покрытием и подложкой. Расчеты, проведенные для конкретной системы, привели к результатам, которые соответствуют наблюдаемым закономерностям.

Для расчетов были использованы справочные данные по значениям коэффициентов теплопроводности, черноты, удельной теплоемкости и плотности алюминия и железа. Были учтены зависимости теплоёмкости и теплопроводности от температуры.

На рисунке 9 отображена расчетная концентрация интерметаллидов по глубине переходной зоны.

По результатам исследований установлено, что изменение условий процесса многокамерного детонационного напыления (изменение состава и увеличение расхода топливной смеси, увеличение диаметра и длины ствола) способствует формированию переходной интерметаллидной зоны «керамическое покрытие – металлическая подложка». Экспериментально определена морфология образовавшихся интерметаллидных фаз, их объемная доля, тип и параметры их решеток. Предложена модель формирования интерметаллидных соединений на границе раздела «покрытие – подложка», учитывающая изменение условий детонационного осаждения керамических покрытий из оксида алюминия. Проведены расчеты процесса образования интерметаллидных фаз в переходной зоне «наноструктурное керамическое покрытие – металлическая подложка» в зависимости от условий многокамерного детонационного процесса.

В пятой главе Высокотемпературный отжиг и его влияние на структуру и физико–механические свойства системы «керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка Ст3кп»**,** приведены результаты экспериментальных исследований изменения структуры и физико – механических свойств системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» после высокотемпературного отжига.

Высокотемпературный отжиг проводили для покрытий серии 3 в среде аргона и воздуха по следующей схеме, приведенной на рисунке 10.

Рис. 10. Схема процесса высокотемпературного отжига системы «керамическое покрытие – сталь Ст3кп»

Температурно–скоростной режим термической обработки был выбран, руководствуясь диаграммами состояния систем Fe–C и Al–Fe.

Микроструктура поперечного шлифа покрытие подложка представлена на рисунке 11.

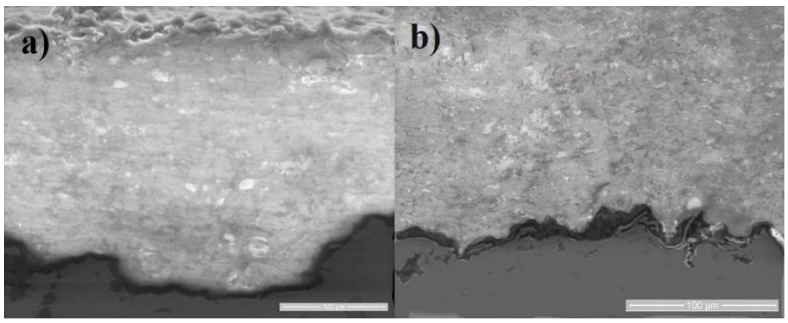

Рис. 11. Микроструктура поперечного шлифа системы «керамическое покрытие Al_2O_3 – подложка Ст3кп» после высокотемпературного отжига в вакууме (a), на воздухе (b)

Пористость керамических покрытий Al_2O_3 после высокотемпературного отжига не изменилась и составила от 0.5 до 1.0%.

Результаты рентгеноструктурного анализа приведены на рисунке 12. По полученным экспериментальным данным было определено что, высокотемпературный отжиг увеличивает содержание α–Al_2O_3.

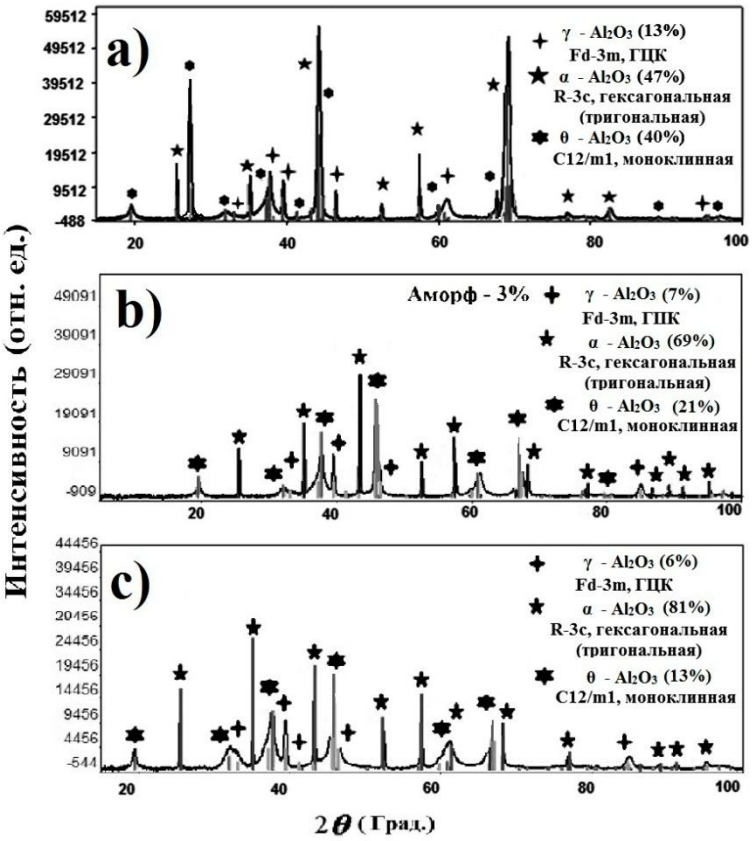

Рис. 12. Фазовый состав покрытия Al_2O_3: исходное состояние (a); после высокотемпературного отжига на воздухе (b); после высокотемпературного отжига в вакууме (c)

Зависимость изменения микротвердости системы «керамическое покрытие – металлическая подложка» от условий высокотемпературного отжига представлена на рисунке 13.

Установлено, что отжиг в вакууме приводит к увеличению микротвердости покрытия и снижению микротвердости стали. Отжиг на воздухе также повышает микротвердость покрытия, не снижая микротвердости стали. Увеличение микротвердости связано с увеличением содержания α – Al_2O_3.

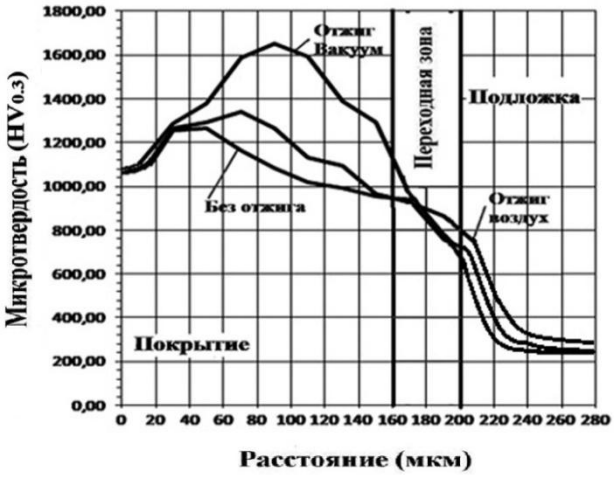

Рис. 13. Зависимость микротвердости системы «керамическое покрытие – металлическая подложка Ст3кп» от условий высокотемпературного отжига

Были проведены исследования износостойкости покрытий до и после высокотемпературного отжига. Результаты исследований приведены в таблице 4.

Таблица 4

Трибологические характеристики системы «керамическое покрытие (серия 3) – металлическая подложка» до и после отжига

Образец	Коэффициент трения (μ)		Фактор износа, $мм^3 \cdot Н^{-1} \cdot м^{-1}$	
	Начальный	При испытании	Контртела, ($\times 10^{-5}$)	Образца, ($\times 10^{-5}$)
До отжига	0.185	0.887	0.89	2.41
Отжиг в вакууме	0.199	0.907	0.94	3.66
Отжиг на воздухе	0.172	0.726	0.47	1.15

Установлено, что высокотемпературный отжиг системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» влияет на изменение эксплуатационных характеристик системы, а именно увеличивает: микротвердость системы отожженной в вакууме на 200 $HV_{0.3}$; износостойкость системы отожженной на воздухе в 3 раза.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено что изменение условий процесса (увеличение расходов топливной смеси – O_2 с 5.62 до 7.51 $м^3$/ч, C_3H_8+C_4H_{10} с 1.17 до 1.34 $м^3$/ч; увеличение диаметра с 16 до 18 мм и длины ствола с 300 до 500 мм) многокамерного детонационного напыления позволяет получить наноструктурное состояния у порошковых керамических покрытий из Al_2O_3, способствует уменьшению пористости с 5–6% до 0.5–1%, позволяет получать твердые (1200±25$HV_{0.3}$) покрытия, способствует значительному увеличению износостойкости системы «наноструктурное керамическое покрытие – металлическая подложка».

2. Установлено влияние условий процесса многокамерного детонационного напыления наноструктурных керамических покрытий из оксида алюминия на изменение структурно–фазового состояния покрытий и формирование переходной интерметаллидной зоны «керамическое покрытие – метал-

лическая подложка». Экспериментально установлено, что переходная зона «керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка» состоит из стехиометрической смеси оксида алюминия, аморфной составляющей смеси элементов подложки и покрытия, интерметаллидных соединений $FeAl_3$, Fe_2Al_5 и TiAl, $TiAl_3$, для подложки Ст3кп и ОТ4св, соответственно.

3. Предложена математическая модель процесса образования интерметаллидных соединений на границе раздела «покрытие – подложка», учитывающая изменение условий многокамерного детонационного напыления керамических покрытий из оксида алюминия. Проведены расчеты условий формирования интерметаллидных фаз в переходной зоне «наноструктурное керамическое покрытие – металлическая подложка» в зависимости от условий детонационного процесса.

4. Предложена последовательность процесса высокотемпературного отжига системы «наноструктурное керамическое покрытие Al_2O_3 – металлическая подложка», которая позволяет увеличить эксплуатационные характеристики системы (увеличение микротвердости на 200 $HV_{0.3}$ и износостойкости в 3 раза).

5. В результате проведенных экспериментальных исследований структурно–фазовых и физико–механических характеристик опытных образцов и выполненных расчетов по предложенной математической модели установлено что, оптимальными условиями для получения защитных покрытий из оксида алюминия на рабочих поверхностях металлических изделий многокамерным детонационным методом являются следующие: расход топливной смеси O_2 – 7.51 $м^3$/ч, C_3H_8+C_4H_{10} – 1.34 $м^3$/ч; диаметр ствола – 16 мм, длина ствола – 500 мм. Данные рекомендации носят общий характер и могут быть применены к широкому классу керамических порошковых защитных покрытий.

Список цитируемой литературы

1. Тюрин, Ю.Н. Спосіб детонаційного напилення покриття і прилад для його здійснення / Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко // Патент Украины на винахід № 83831, 26.08.2008.

2. Василик, Н.Я. Способ газодинамического детонационного ускорения порошков и устройство для его осуществления / Н.Я. Василик, О.В. Колисниченко, Ю.Н.Тюрин // Заявка на патент РФ рег.№2012129061 от 11.07.2012.

3. Погребняк, А.Д. Физико–механические свойства керамических и металлокерамических покрытий нанесенных плазменно–детонационным способом [Текст] / А.Д. Погребняк, М.В. Ильяшенко и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т.4. – № 1–2. – С. 48–72.

4. Кудинов, В.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование: учебник для вузов / В.В. Кудинов, Г.В. Бобров; под ред. Б.С.Митина // М.: Металлургия. – 1992. – 432 с.

5. Pogrebnjak, A.D. Structure and properties of Al_2O_3 + Cr_2O_3 coatings deposited to steel 3 (0.3 wt.% C) substrate using pulsed detonation technology [Text] / A.D. Pogrebnjak, M.V. Il'jashenko, O.P. Kul'ment'eva et al. // Vacuum. – 2001. – No 62. – P. 21–26.

6. Сорокова, С.Н. Моделирование формирования фазовой структуры покрытия в процессе электронно–лучевой обработки с использованием синтеза в твердой фазе [Текст] / С.Н. Сорокова, А.Г. Князева // Теоретические основы химической технологии. – 2008. – Т.42. – № 4. – С. 457–465.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ

1. Прозорова, М.С. Формирование многослойного сверхтвердого покрытия Ti–Hf–Si–N/NbN/Al_2O_3 для высокоэффективной защиты [Текст] / М.С. Прозорова, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, А.Ш. Каверина, А.П. Шипиленко, О.В. Колисниченко, K. Oyoshi, Y. Takeda, H. Murakami, Д.А. Колесников // Письма в ЖТФ. – 2013. – Т. 39. – вып. 4. – С. 9–16.

2. Prozorova, M. Formation of multilayered Ti–Hf–Si–N/NbN/Al_2O_3 coatings with high physical and mechanical properties [Text] / A.D. Pogrebnjak, M.S. Prozorova, M.G. Kovaleva, O.V. Kolisnichenko, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, Y. Takeda, A.S. Kaverina, A.P. Shypylenko, J. Partyka // J. Acta Phys. Polonica A. – 2013. – V. 123. – No. 5. – P. 813–815.

3. Prozorova, M. Deposition and characterization of Al_2O_3 coatings by multi–chamber gas–dynamic accelerator [Text] / M. Kovaleva, Yu. Tyurin, N. Vasilik, O. Kolisnichenko, M. Prozorova, M. Arseenko // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol. 232. – P. 719–725.

4. Прозорова, М.С. Структура и свойства порошкового покрытия из Al_2O_3, полученного кумулятивно–детонационным методом [Текст] / М.Г. Ковалева, М.С. Прозорова, М.Ю. Арсеенко, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко // Деформация и разрушение материалов. – 2012. – №12. – С. 9–12.

5. Прозорова, М.С. Формирование и свойства наноструктурных защитных керамических покрытий из порошка Al_2O_3 на титане [Текст] / М.Г. Ковалева, М.С. Прозорова, М.Ю. Арсеенко, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко // Перспективные материалы. – 2013. – №5. – С. 15–21.

6. Прозорова, М.С. Защитные керамические покрытия из порошка Al2O3, полученные кумулятивно–детонационным устройством [Текст] / М.Г. Ковалева, М.С. Прозорова, М.Ю. Арсеенко, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко, В.В. Иванисенко // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – №12. – С. 1–6.

Статьи и материалы конференций

7. Прозорова, М.С. Расширение технологических возможностей установок детонационного напыления (Формирование нанокристаллических покрытий) [Текст] / Ю.Н. Тюрин, Н.Я. Василик, О.В. Колисниченко, М.Г. Ковалева, М.С. Прозорова // Горение и взрыв. Выпуск 6. – 2013. – С. 123–127.

8. Прозорова, М.С. Структура и механические характеристики плазменно–детонационных покрытий Al_2O_3 на стали STE255 [Текст] / М.С. Прозорова, М.Г. Ковалева, О.В. Колисниченко, Ю.Н. Тюрин, М.Ю. Смолякова, М.Ю. Арсеенко // Труды 3–й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» / Киев, Украина, 2012. – Киев: ООО «ИНТЕМ», 2012. – С. 172.

9. Прозорова, М.С. Исследование керамических покрытий, полученных кумулятивно–детонационным устройством [Текст] / М.С. Прозорова, М.Г. Ковалева, М.Ю. Арсеенко, О.В. Колисниченко, Ю.Н. Тюрин // Труды международной научно–технической конференции Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'2012) / Санкт–Петербург, Россия, 2012. – СПб: Изд–во Политехн. ун–та, 2012. – С. 512–518.

10. Prozorova, M.S. Structure and physicomechanical properties of the ceramic coatings obtained by the cumulative – detonation device [Text] / M.S. Prozorova, M.G. Kovaleva, M.Yu. Arseenko, Yu.N. Tyurin, O.V. Kolisnishenko // Scientific Journal Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties // Alushta, Ukraine, 2012. – Sumy: Sumy State University Publishing, 2012. – P. 04FCNF05.

11. Prozorova, M.S. Formation of multilayered Ti–Hf Si–N/NbN/Al2O3 coatings with high physical and mechanical properties [Text] / A.D. Pogrebnjak, M.G. Kovaleva, M.S. Prozorova, Y.N. Tyurin, O.V. Kolisnichenko, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, Y. Takeda, A.P. Shypylenko, H. Murakami, J. Partyka // Abstracts of the IX–th International conference «Ion implantation and other applications of ions and electrons» // Kazimierz Dolny, Poland, 2012. – P. 93.

12. Прозорова, М.С. Физико–химические характеристики кумулятивно–детонационных покрытий из порошка Al_2O_3 на стали [Текст] / М.С. Прозорова, М.Ю. Арсеенко, М.Г. Ковалева, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко // труды 11 Международной конференции «ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ – 2013» // Санкт–Петербург, Россия, 2013. – СПб: Изд–во Политехн. ун–та, 2013. – С. 43–45.

13. Prozorova, M. Al_2O_3 powder coatings formed by using gas–dynamic accelerator and properties of these coatings [Text] / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arseenko, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, V. Ivanisenko // Abstracts of the 21th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE–21) // Tenerife, Canary Islands, Spain, 2013. – Universidad de La Laguna (ULL), Tenerife Spain, 2013.

14. Prozorova, M. Alumina nanostructured coatings formed by multi–chamber gas–dynamic accelerator [Text] / M. Prozorova, Y. Turin, N. Vasilik, M. Kovaleva, Y. Goncharov, I. Pavlenko // Abstracts of the 5th International Conference NANOCON 2013 // Brno, Czech Republic, 2013. – Brno, Czech Republic, 2013.

Ноу – хау

15. Ноу – хау «Многослойное износостойкое термостойкое покрытие», авторы: М.Г. Ковалева, М.С. Прозорова, М.Ю. Арсеенко, Ю.Н. Тюрин, О.В. Колисниченко, В.М. Береснев, зарег. в Реестре секретов производства (ноу–хау НИУ «БелГУ») от 21.06.2012 под № 79 (правообладатель НИУ «БелГУ»).

Подписано в печать 15.11.2013. Гарнитура Times New Roman.
Формат 60×84/16. Усл. п. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 454.
Оригинал-макет подготовлен и тиражирован в ИД «Белгород»
308015 г. Белгород, ул. Победы, 85