

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
«ПРОМЕТЕЙ» ИМЕНИ И.В. ГОРЫНИНА
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

УДК 621.793.74: 621.793.02
ГРНТИ 55.09.43

На правах рукописи

БОБКОВА Татьяна Игоревна

РАЗРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
ИЗНОСОСТОЙКИХ ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА БАЗЕ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ

Специальность: 05.16.09 —
материаловедение (машиностроение)

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

к.т.н., доцент Фармаковский Борис
Владимирович

Санкт-Петербург
2017

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Основные направления работ в области нанесения покрытий.....	11
1.1 Общие характеристики покрытий и способов их нанесения	11
1.2 Специальные покрытия и технические требования, предъявляемые при эксплуатации изделий, работающих в экстремальных условиях (при одновременных механических, эрозионных и коррозионных воздействиях)	12
1.3 Технологии нанесения покрытий	14
1.3.1 Метод плазменного напыления покрытий	18
1.3.2 Метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.....	21
1.4 Материалы, применяемые для газотермического напыления функциональных покрытий.....	24
1.5 Композиционные порошки для газотермического напыления	29
1.6 Изучение научно-технической, производственной и сырьевой баз для создания наноразмерных порошков и нового поколения композиционных порошковых материалов.....	33
1.6.1 Перспективные технологии получения наноразмерных порошков.....	34
1.6.2 Производство нанокompозитов.....	41
1.7 Функционально-градиентные покрытия.....	42
1.8 Обоснование цели и основных задач исследования.....	44
Выводы по Главе 1	45
Глава 2. Оборудование, методы исследования и материалы.....	47
2.1 Технологические процессы и оборудование	47
2.2 Диагностическое оборудование и методики исследования.....	52
2.3 Материалы для создания композиционных порошков	64
2.3.1 Матричные материалы.....	65
2.3.2 Тонкодисперсные армирующие компоненты	69
2.3.3 Порошок гидрида титана для плазмохимического синтеза армирующего нанопорошка.....	71
2.3.4 Наноразмерные армирующие компоненты	72
2.3.5 Рабочие газы	75
2.3.6 Шихтовые компоненты для сплава системы никель-хром.....	76
2.3.7 Используемые подложки.....	76

Выводы по Главе 2	77
Глава 3. Исследование влияния структуры и химического состава композиционных порошков на свойства покрытий, напыляемых на их основе	79
3.1 Исследование процесса создания композиционных порошков на основе матрицы из сплава системы Fe-Cr-Al.....	80
3.2 Исследование процесса микроплазменного напыления покрытий на основе композиционных поверхностно-армированных порошков системы Fe-Cr-Al и свойств полученных покрытий	83
3.3 Создание композиционных порошков для напыления на основе бронзового порошка, армированного тонкодисперсным и наноразмерным наполнителями.....	90
Выводы по Главе 3	101
Глава 4. Исследование зависимости структуры и свойств напыляемых покрытий от состава и количества исходного композиционного поверхностно армированного порошка	103
4.1 Исследование влияния содержания нанопорошка в смеси для механосинтеза композиционного порошка системы Ti/WC на структуру и свойства покрытия, напыляемого на его основе.....	104
4.2 Исследование влияния содержания нанопорошка в смеси для механосинтеза композиционного порошка системы Ti/TiCN на структуру и свойства покрытия, напыляемого на его основе.....	109
4.3 Повышение коррозионной стойкости покрытия за счет применения плакированных нанопорошков	113
4.4 Разработка способа получения наноструктурированного конгломерированного порошка для нанесения покрытий методами газодинамического и газотермического напылений	122
Выводы по Главе 4	127
Глава 5. Создание функционально-градиентных покрытий на основе композиционных порошков	130
5.1 Получение нанопорошка нитрида титана в плазмохимическом реакторе	131
5.2 Получение наноструктурированных порошков для напыления функционально-градиентных покрытий.....	133
5.2 Создание функционально-градиентных покрытий на основе композиционных наноструктурированных порошковых материалов путём комбинирования перспективных методов напыления	138
5.3 Разработка прецизионного сплава и технологии формирования износостойкого градиентного покрытия на его основе.....	144

Выводы по Главе 5	151
Глава 6. Практическая реализация результатов работы	153
6.1 Создание, не имеющих аналогов, конструкционно-функциональных элементов на базе наноструктурированных покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления	153
6.2 Разработка практических рекомендаций по повышению коррозионной стойкости композиционных покрытий для продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза	156
6.3 Разработка рекомендаций по практическому использованию вновь созданных композиционных порошков и покрытий на их основе для роботизированных участков ведения восстановительных работ на узлах трения тяжелой строительной техники	157
6.4 Разработка руководящих документов (технологических инструкций) на технологии нанесения покрытий	159
Выводы по Главе 6	163
Заключение	164
Перечень сокращений	166
Список литературы	167
ПРИЛОЖЕНИЕ А	181
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	183
ПРИЛОЖЕНИЕ В	184
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	186

Введение

Актуальность исследования

Развитие машиностроения неразрывно связано с производством новых материалов [1]. Одним из эффективных способов улучшения поверхностных свойств деталей больших размеров является газотермическое напыление, позволяющее покрывать поверхность деталей любого размера и создавать поверхностные слои толщиной до нескольких миллиметров. Анализ литературных данных показывает, что дальнейшее развитие такого направления, как напыление покрытий газотермическими методами, идет по пути совершенствования свойств за счет использования исходных наноструктурированных порошков [2,3,4]. Наноструктура обуславливается введением нанопорошков в традиционный порошок для напыления с последующим закреплением его за счет склеивающего агента, либо посредством частичного внедрения [5]. Практика показывает, что введение нанопорошков позволяет получить существенно более высокие свойства, чем при напылении традиционных порошков [6], а также, основываясь на данных о количестве вводимого нанопорошка, прогнозировать с высокой точностью такие свойства, как твердость, пористость и адгезия. Задачами современного стратегического развития российских технологий является создание высокотехнологического производства конкурентоспособных материалов [7], в связи с тем, что значительная часть потребности России в машиностроительной продукции до сих пор удовлетворяется через импорт. Чаще всего для наплавки и напыления высокопрочных покрытий применяются порошковые смеси. Смеси получают путем механического смешивания нанопорошков карбидов и порошков чистых металлов, а также сплавов [8]. Напыление таких смесей позволяют образовать плотные слои, которые защищают от различных негативных факторов, включая химические, однако, получить при этом равномерное распределение нанопорошка в покрытии, как правило не удается.

По словам выдающегося советского и российского химика - академика Николая Тимофеевича Кузнецова формирование вещества и тем более материала на основе наночастиц - сложный, но вполне познаваемый процесс, поэтому к первостепенным задачам относится разработка наноструктурированных композиционных порошков с равномерным распределением армирующих частиц по поверхности или объёму матричного порошка. Внесение принципов нанотехнологий в физическую и химическую науку приведет к созданию новых уникальных материалов и композиций [9]. Для газотермического напыления вновь разработанных композиционных порошков необходимо применять методы с щадящим температурным воздействием на напыляемый материал такие как сверхзвуковое «холодное» газодинамическое и микроплазменное для сохранения наноструктуры от плавления. Большое число исследований показало, что стабильно высокие эксплуатационные свойства упрочненные детали достигают при определенном сочетании толщины упрочненного слоя и прочности основы [10,11]. Максимальные значения по изгибным напряжениям пластинчатых образцов с покрытием получают при толщине слоя покрытия, равного 0,1 от толщины подложки. В тоже время контактные напряжения, которые характеризуются пределом контактной выносливости и противодействуют износу рабочих поверхностей, а также питингу и микропитингу, достигают максимальных значений при толщине упрочненного слоя более 0, 25 от толщины подложки. Для высоконагруженных изделий, работающих при высоких контактных нагрузках и подвергающихся значительному износу, твердость упрочненного слоя не должна превышать твердость основы более чем на 40 %.

Поэтому первостепенное значение принимают комплексные исследования, направленные на создание принципиально новых технологических процессов и продуктов с применением наночастиц, обеспечивающих плавный градиент твердости в покрытиях.

Целью работы является разработка технологических приемов формирования износостойких градиентных покрытий на базе вновь созданных наноструктурированных композиционных порошковых материалов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать комбинации матричных и наноразмерных армирующих компонентов для получения композиционных порошков, а также методы газотермического напыления износостойких градиентных покрытий на их основе.

2. Разработать композиционные порошки, получаемые с помощью механосинтеза на основе металлов и сплавов широкого промышленного применения, армированных наноразмерными и тонкодисперсными оксидами, карбидами, нитридами и карбонитридами металлов, обеспечивающие равномерное распределение армирующих компонент в напыляемом на их основе покрытии.

3. Разработать комплекс технологических приемов получения функциональных и функционально-градиентных износостойких покрытий с регулируемой микротвердостью с использованием методов микроплазменного и сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

4. Провести комплексное исследование структуры и свойств полученных покрытий и выдать рекомендации по их практическому использованию.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Экспериментально установлено, что формирование композиционных порошков на основе матрицы титана, поверхностно-армированной нанопорошками карбида вольфрама и карбонитрида титана, применимых для напыления функциональных покрытий с равномерной по сечению микротвердостью до 12 ГПа, происходит при скоростных режимах механосинтеза 1400-2000 об/мин.

2. Предложен подход формирования функционально-градиентных покрытий из композиционных порошков на основе матриц титана и сплава

железа, армированных нанопорошками карбида вольфрама, карбонитрида титана и нитрида титана, заключающийся в комбинировании микроплазменного и сверхзвукового «холодного» газодинамического методов, что обеспечивает получение покрытий с микротвердостью (до 12 ГПа), коррозионной стойкостью I класса «Совершенно стойкие» и массовой интенсивностью изнашивания $1,36 \cdot 10^{-8}$ г/м.

3. Установлена на примере системы Ti/WC возможность повышения класса коррозионной стойкости покрытия (с III «Стойкие» до I «Совершенно стойкие») при использовании для армирования плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама, с сохранением твердости, соизмеримой с твердостью покрытия, напыляемого из композиционного порошка титана, армированного нанопорошком карбида вольфрама (878 HV).

4. Впервые получен композиционный армированный порошковый материал на основе бронзовой матрицы и твердофазных включений оксида алюминия и нанопорошка карбида вольфрама для напыления износостойких покрытий на контактные поверхности судопроводной арматуры с ресурсом работы свыше 6000 циклов срабатывания (открытие-закрытие).

5. Впервые получен наноструктурированный конгломерированный порошок на основе системы Al/TiCN, позволяющий при напылении формировать покрытия с равномерной микротвердостью на уровне 14 ГПа и низкой пористостью (менее 1 %).

6. Впервые разработан сплав на основе системы «никель-хром», позволяющий получать порошковые композиции и функциональные покрытия на их основе с микротвердостью не ниже 4 ГПа, сохраняющие уровень своих свойств при температуре до 400 °С.

Практическая ценность работы:

1. Разработаны наноструктурированные композиционные порошки с использованием метода высокоскоростного механосинтеза на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, объемно-упрочненной частицами

электрокорунда и наноразмерного карбида вольфрама (патент РФ № 2573309) для сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления покрытий с твердостью 602 HV.

2. Разработаны конгломерированные композиционные порошки из пластичной матрицы Al и наноразмерной армирующей компоненты TiCN для напыления защитных покрытий с равномерной микротвердостью до 14,24 ГПа и высокой износостойкостью $1,24 \cdot 10^{-8}$ г/м (патент РФ № 2568555)

3. Разработан способ получения функциональных покрытий с пониженной пористостью, повышенными показателями твердости и износостойкости при рабочих температурах до 400 °С на основе композиционных порошков и сплава на основе системы никель-хром с вновь оптимизированным составом (патенты РФ № 2561627 и № 2551037).

4. Разработаны практические рекомендации по напылению композиционных покрытий и повышению коррозионной стойкости за счет применения плакированного нанопорошка карбида вольфрама в качестве армирующего компонента в титановой матрице применены для продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза на базе ИХФ РАН.

5. Разработаны рекомендации по практическому использованию вновь созданных композиционных порошков и покрытий на их основе, с использованием которых были созданы роботизированные участки ведения восстановительных работ на узлах трения тяжелой строительной техники для ОАО «Специализированное управление №2» и ООО «ИТ Концепт».

6. Разработаны и оформлены технологические инструкции и руководящие документы на технологические процессы получения исходных композиционных порошковых материалов и нанесения функциональных покрытий на их основе (№35.343.05.13.ТИ, № 35.378.03.14.ТИ, № 35.378.02.14.ТИ, № РД5.УЕИА.3653-2014, части 1 и 2, № 35.343.02.13.ТИ).

Проведен анализ и выбор судовой арматуры, требующей нанесения износо- и коррозионностойких покрытий, изготовлены и испытаны образцы

конструкционно-функциональных элементов на базе наноструктурированных композиционных покрытий на контактную кольцевую поверхность узлов трения затворов судовой трубопроводной арматуры для АО ЦТСС КБ «Армас».

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментально установленные комбинации матричных порошков (Al, Ti, сплавов на основе Fe, Cu, Ni) микронных размеров и наноразмерных армирующих компонентов (Al_2O_3 , WC, TiCN, TiN) и технологические режимы получения на их основе композиционных порошков с применением технологических операций высокоскоростного механосинтеза.

2. Технологические приемы получения на основе разработанных композиционных порошков функциональных и функционально-градиентных покрытий с регулируемой микротвердостью, высокой стойкостью к износу и коррозионному воздействию методами микроплазменного и сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

3. Рекомендации по практическому использованию разработанных функциональных и функционально-градиентных покрытий и реализация их применительно к изделиям судостроения, машиностроения и химической промышленности.

Глава 1. Основные направления работ в области нанесения покрытий

Анализ программ ведущих промышленно развитых стран показывает, что в настоящее время более 80% производимых изделий используется с покрытиями различного назначения [12,13,14]. Поверхностные слои во многом определяют работоспособность деталей машин, поэтому износостойкость и коррозионная стойкость деталей полностью зависят от состояния поверхности [15,16].

Не менее важной задачей является решение проблемы восстановления и ремонта изношенных поверхностей рабочих элементов и деталей прецизионного оборудования и машин [17], для чего необходимо формировать толстолойные (до нескольких десятков мм) покрытия. Различные виды упрочняющих покрытий позволяют снизить потери материалов, сократить расход ресурсов на их возмещение, повысить качество, надежность и долговечность оборудования [18]. Так, по оценке Европейского союза (EU Innovation project IN 10141D) один евро, потраченный на упрочняющее покрытие для режущего инструмента, дает экономию производственных издержек в пять евро [19].

1.1 Общие характеристики покрытий и способов их нанесения

Нанесение покрытий- быстро развивающаяся и весьма перспективная область материаловедения, которая привлекает ученых и инженеров различных отраслей промышленности. Важным достоинством использования технологий модифицирования материала поверхностного слоя, защиты и упрочнения поверхности, восстановления изношенной поверхности приводит к экономии

дорогостоящих материалов, повышению характеристик, сокращению затрат на изготовление и потребление запасных частей [20,21]. В зависимости от требований, предъявляемых к эксплуатационным характеристикам деталей, различают три вида покрытий:

- специальные покрытия, применяемые с целью придания поверхности специальных свойств (износостойкости, твердости, электроизоляционных, магнитных свойств и др.), а также восстановления изношенных деталей;

- защитные покрытия, назначением которых является защита от коррозии деталей в различных агрессивных средах, в том числе при высоких температурах;

- защитно-декоративные покрытия, служащие для декоративной отделки деталей с одновременной защитой их от коррозии.

1.2 Специальные покрытия и технические требования, предъявляемые при эксплуатации изделий, работающих в экстремальных условиях (при одновременных механических, эрозионных и коррозионных воздействиях)

Функциональные покрытия классифицируют по свойствам, которые они придают поверхности, различают: износостойкие, коррозионностойкие, жаростойкие, протекторные, вибродемпфирующие и другие [22]. Однако четко разделить по перечисленной выше классификации покрытия, наносимые на конструкционные элементы, достаточно сложно, так как зачастую покрытия сочетают в себе свойства, присущие нескольким видам, обеспечивая синергетическую защиту ответственных деталей и узлов. Например, это относится к судовой арматуре, к которой предъявляются повышенные требования к износу поверхности подвижных элементов (клапанов, задвижек и

т.д.) при одновременном воздействии коррозионной среды и повышенных температур [23,24]. Для повышения износостойкости традиционно рекомендуется насыщать покрытия износостойким компонентом (например, хромом) [25]. Традиционно к износостойким покрытиям предъявляют требования по уровню твердости не менее 2,5 ГПа и износостойкости не менее 10^{-6} г/км [26,27].

Что касается стойкости к коррозионному воздействию, то согласно ГОСТ 9.908-85 и ГОСТ 6032-2003 стойкими в соответствующей среде считаются металлы (сплавы), скорость коррозии которых не превышает 0,05 мм/год (4 класс стойкости) и 0,1 мм/год (5 класс стойкости). Нестойкими считаются сплавы при скорости коррозии, превышающей 10 мм/год [28,29]. Все классы защитных покрытий объединяют требования по низкому уровню пористости, не превышающей 2- 3%. Эта характеристика является комплексной, так как определяет функциональные свойства покрытия, такие как твердость, вязкость, износо- и коррозионная стойкость, так и механические: адгезионную и когезионную прочность.

С учетом ужесточения указанных требований, в последние годы все больший интерес вызывают многокомпонентные наноструктурированные покрытия, обладающие высокими физико-механическими и коррозионными свойствами [30]. Основные особенности наноструктурного состояния обусловлены тем, что значительную роль играют поверхностные явления наноматериалов вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела [31]. В последние годы новый класс композитных материалов- нанокompозиты, структура которых характеризуется включениями второй фазы с размерами в несколько нанометров, объемная доля которой достаточно невелика. Уникальность наноструктурированных и нанокompозитных покрытий заключается в высокой объемной доле границ фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов и возможности изменения соотношения объемных долей кристаллической и аморфной фаз, а также

взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов. Получаются настолько многофакторные системы, что любые попытки как-либо предсказать их свойства или управлять ими, как правило, обречены на провал [9].

1.3 Технологии нанесения покрытий

Сохранение наноструктурного состояния исходного порошкового материала и обеспечение тем самым высокого комплекса эксплуатационных характеристик функциональных покрытий является основной задачей используемых технологий. Существующие и наиболее активно применяемые в современной промышленности способы нанесения покрытий можно классифицировать следующим образом (рисунок 1).



Рисунок 1. Классификация процессов нанесения металлических покрытий [1].

Каждый из перечисленных методов имеют свои достоинства и недостатки.

Горячее погружение в расплав- один из самых старых методов нанесения покрытий. Достоинство- высокая производительность, использование агрегатов непрерывного действия (обработка лент, полос проволоки). Недостаток- узкий круг материалов покрытия, связанный с ограничением рабочих температур ванны.

Электрохимическое осаждение металлов относится к самым старым способам повышения качества поверхности изделия. Достоинство метода- покрытия формируются по всей поверхности детали с одинаковой скоростью. Недостаток- невозможно получить покрытия толщиной свыше 0,60 мм.

Наплавка осуществляется сплавлением осаждаемого материала с поверхностным слоем основы. Достоинство- возможность нанесения покрытия большой толщины, высокая производительность, относительная простота конструкции и транспортабельность оборудования, возможность проводить ремонтные работы в полевых условиях, отсутствие ограничений на размеры ремонтируемых деталей. Недостаток- ухудшение свойств наплавленного слоя из-за перехода в него элементов основного металла, деформация изделия из-за высокого нагрева.

Физическое осаждение из паровой фазы (physical vapor deposition, PVD) обладает высокой гибкостью, и с его помощью можно наносить любые металлы, сплавы, оксиды, карбиды и нитриды. Достоинством метода PVD является высокая чистота поверхности и высокая адгезия. Недостаток- высокая стоимость.

Химико-паровое осаждение, или процесс CVD (chemical vapor deposition), является процессом, при котором устойчивые продукты реакции зарождаются и растут на подложке в среде с протекающими в ней химическими реакциями (диссоциация, восстановление и др.). CVD- процесс используется для нанесения покрытий на инструмент и штампы.

Ионная имплантация предусматривает ионизацию атомов с последующим ускорением ионов в электрическом поле в вакууме.

Достоинства- универсальность, возможность легирования любыми химическими элементами, локальность обработки, высокая химическая чистота поверхности, возможность полной автоматизации. Недостаток- малая глубина модифицированного слоя (мкм).

Механическое нанесение покрытий используют для получения цинковых, кадмиевых и оловокадмиевых покрытий.

Критериями выбора оптимальной технологии является возможность оперативного управления температурно-скоростными параметрами процесса, возможность использования широкого спектра исходных материалов, экономичность и экологичность процесса. Анализ достоинств и недостатков известных технологических схем показывает, что по совокупности технико-экономических показателей наиболее перспективными являются модификации газотермического вида напыления функциональных покрытий.

Среди других методов нанесения покрытий технологии напыления обладают заметным преимуществом. Во-первых, универсальностью выбора материала покрытий: покрытия металлические, полимерные, керамические, композиционные, покрытия из материалов с низкой и высокой температурой плавления, аморфные покрытия. Все технологии напыления можно разделить на две группы: газотермическое напыление и вакуумно-конденсационное напыление.

Особенностью методов газотермического напыления (ГТН) является формирование покрытия из направленного потока дисперсных частиц со средним размером 10-200 мкм (рисунок 2).

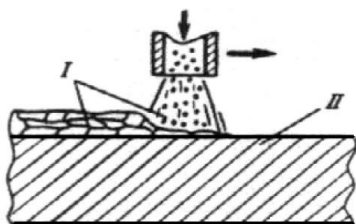


Рисунок 2. Схема нанесения газотермических покрытий; I-материал покрытия, II-изделие-подложка.

Структура материала покрытия формируется при ударе, деформации и затвердевании нагретых частиц на поверхности основы (подложки) или предыдущих остывших частиц. При этом образуется слоистый материал, стоящий из деформированных частиц (сплэтов), соединенных контактными участками [32]. Схематически процесс образование сплэта из сферической частицы при соударении с подложкой представлен на рисунке 3.

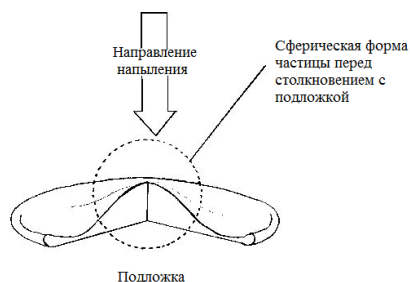


Рисунок 3. Образование сплэта из сферической частицы при газотермическом напылении.

В зависимости от источника теплоты и движущих сил переноса различают следующие методы напыления: плазменное, детонационное, дуговая металлизация и высокочастотная металлизация. Процесс ГТН покрытий представляет собой сложную совокупность физико-механических явлений. Его можно разделить на два этапа: формирование двухфазного потока (газовой струи с дисперсными частицами) и формирование самого покрытия (рисунок 4).



Рисунок 4. Процесс газотермического напыления.

К первому этапу относится процесс взаимодействия высокотемпературного газового потока и частиц, включающий в себя теплообмен и нагрев частиц, их ускорение при передаче количества движения от струи газового потока. На втором этапе формируется покрытие при

соударении расплавленных частиц с поверхностью основы, в результате чего частицы плотно ложатся друг на друга и, растекаясь, заполняют неровности шероховатой поверхности. В промышленно развитых странах освоение техники газотермического напыления стимулируется для решения экологических проблем за счет интенсивного вытеснения гальванических и других экологически вредных технологий из промышленного производства, и замены их на практически безвредные газотермические покрытия [33]. Сложившаяся ситуация в промышленности России в последние годы приводит к необходимости внедрения в производство технологий газотермического напыления, их адаптации применительно к условиям работы промышленных и ремонтных предприятий, а также к необходимости подготовки кадров для широкого применения газотермических методов.

1.3.1 Метод плазменного напыления покрытий

Принцип плазменного напыления состоит в разогреве частиц в потоке высокотемпературной плазмы. При этом можно напылять любой материал, который плавится без разложения. Источником высокой температуры при плазменном методе является плазменная струя, которая образуется в плазмотроне. Скорость истечения ионизированного газа из сопла плазмотрона составляет 350-400 м/с, а температура достигает 5500 °С. Напыляемый материал в виде частиц порошка размером 40-100 мкм вводится в струю плазмы при помощи транспортирующего газа (аргон или воздух) и устройства дозированной подачи порошка - дозатора. Скорость частиц напыляемого материала в струе, при подлете к напыляемой поверхности достигает 80- 100 м/с [34, 35, 36, 37, 38].

Плазменные методы напыления покрытий обеспечивают требуемую толщину и равномерность толщины покрытия, также для получения

высокоадгезионных покрытий применяют технологическую операцию – нанесение подслоя, состав которого подбирается индивидуально для каждой комбинации материал подложки- материал покрытия [39]. Соединение напыляемого покрытия с основой-подложкой осуществляется преимущественно за счет механического сцепления напыляемых частиц с выступами и впадинами на поверхности основы, образованными предварительной обработкой. Этот механизм адгезии покрытия называют анкерным эффектом.

Однако, наряду с очевидными достоинствами, данный процесс имеет и существенные недостатки. Так, например, достаточно высокая тепловая мощность плазменной струи препятствует использованию при напылении на детали малого размера и тонкостенных элементов (металлическая лента) ввиду опасности их перегрева и коробления. Эти обстоятельства привели к развитию нового вида газотермического нанесения покрытий – микроплазменного напыления (МПН) [40, 41, 42]. Оригинальная конструкция микроплазмотрона (рисунок 5) с подачей порошка на начальном участке электрической дуги позволяет создавать наполненные профили температуры и скорости плазмы, осуществлять равномерный нагрев и ускорение напыляемого материала.

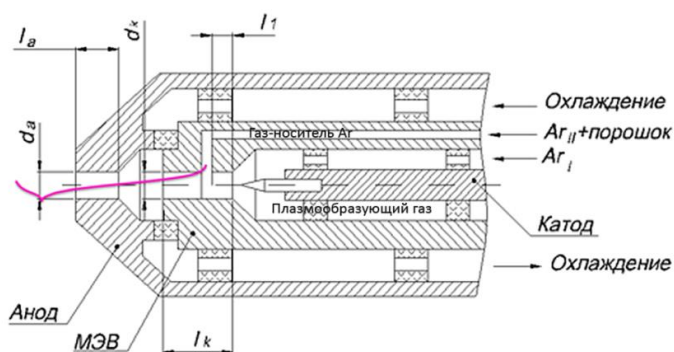


Рисунок 5. Конструкция микроплазмотрона в разрезе.

Исключается нежелательный эффект химического взаимодействия напыляемого материала с активными составляющими плазмы и окружающей

атмосферой. Обеспечивается высокое качество покрытий, стабильность и повторяемость процесса напыления [43].

Время пребывания напыляемого порошка в плазме существенно снижается и практически не происходит деградации его состава и структуры, в том числе наноструктуры [40, 42]. Метод МПН обладает следующими преимуществами:

- высокая адгезионная прочность сцепления покрытия с основой (не менее 40 МПа);
- высокая структурная однородность покрытий;
- возможность качественного формирования тонкослойных (<1 мм) покрытий;
- минимальный нагрев и деформация обрабатываемого изделия;
- высокая производительность и компьютеризированная управляемость процесса.

При микроплазменном напылении формируется покрытие, с типичным для плазменного напыления строением. Схематически строение металлического покрытия, полученного микроплазменным напылением, приведено на рисунке 6.

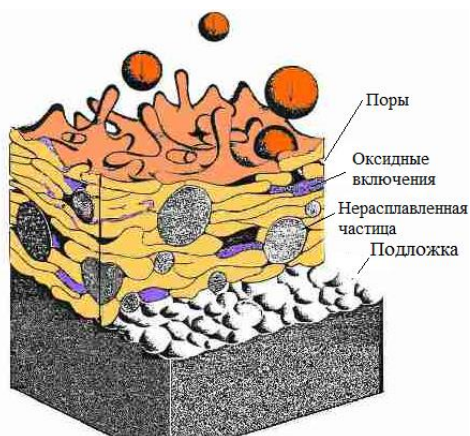


Рисунок 6. Схематическое строение микроплазменного покрытия.

Структуру покрытия можно охарактеризовать как слои, состоящие из сплэтов, с оксидными включениями, образовавшимися в процессе напыления, нерасплавленными частицами и порами. Соотношение структурных

составляющих покрытия регулируется технологическими режимами напыления.

1.3.2 Метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления

Метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) основан на эффекте образования прочного металлического слоя при набегании двухфазного (твердое тело - газ) сверхзвукового (до 2-3М) потока на нормально расположенную поверхность [44, 45, 46]. Суть метода заключается в том, что сжатый воздух после системы очистки через регулятор давления подается в камеру омического нагревателя, в которой разогревается до рабочей температуры и подается в сверхзвуковое сопло [47]. Принципиальная схема процесса ХГДН приведена на рисунке 7.

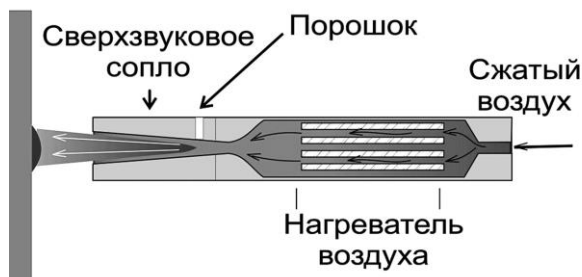


Рисунок 7. Принципиальная схема процесса ХГДН.

Напыляемый порошок из питателя подается в сопло и захватывается проходящим воздухом. На выходе сверхзвукового сопла формируется высокоскоростная струя смеси горячего воздуха с порошком. Схема и внешний вид установки для холодного газодинамического напыления типа ДИМЕТ 403 представлены на рисунке 8.

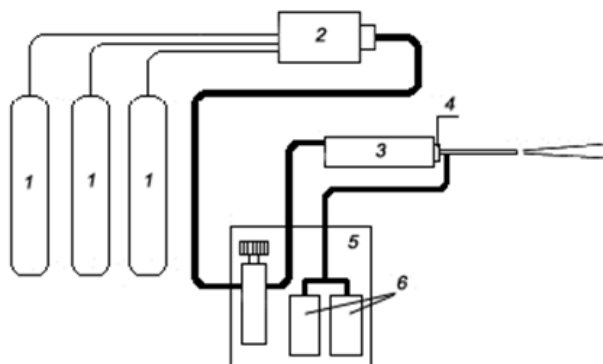


Рисунок 8- Принципиальная схема сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления, где 1- баллоны со сжатым воздухом; 2 - система очистки воздуха; 3 - омический нагреватель рабочего газа (воздуха); 4 - сопло Лавалья; 5 - пульт управления установкой; 6 - питатели (дозаторы).

При ударах нерасплавленных металлических частиц о подложку происходит их пластическая деформация и кинетическая энергия частиц преобразуется в тепло и, частично, в энергию связи с подложкой, обеспечивая формирование сплошного слоя из плотно упакованных металлических частиц [48], что обеспечивает получение покрытия с минимальными температурными напряжениями без сквозных пор и микротрещин и обуславливает высокие электропроводящие, антикоррозионные и прочностные (адгезионно-когезионные) свойства [49]. Основной особенностью ХГДН является отсутствие высоких температур в процессе формирования металлических покрытий [50]. Преимущества ХГДН позволяют применять его не только как способ нанесения покрытий того или иного класса, но и как способ восстановления изношенных деталей и узлов тяжелого и среднего машиностроения, а также сельскохозяйственных машин [51]. Анализ процесса формирования покрытий и их структуры показывает, что можно выделить несколько основных механизмов, ответственных за сцепление частиц с подложкой и друг с другом (рисунок 9).

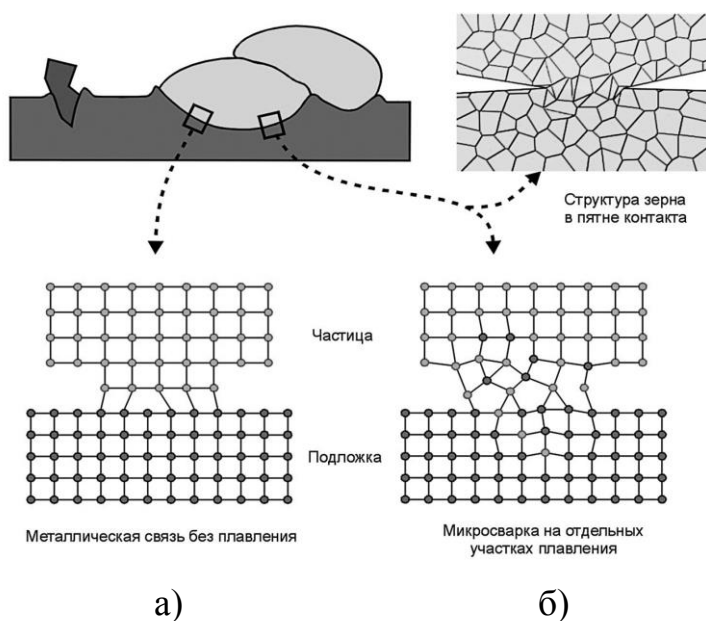


Рисунок 9. Способ формирования металлических покрытий при ХГДН.

Во-первых, тесное соприкосновение кристаллических решеток частиц и подложки (или разных частиц) до образования металлических связей, по крайней мере, на отдельных участках пятна контакта. Такой механизм сцепления аналогичен механизму сцепления при сварке взрывом.

Во-вторых, на отдельных выступах и неровностях падающих частиц может происходить их плавление и осуществляться точечная микросварка.

В-третьих, при тесном соприкосновении ювенильных поверхностей разнородных материалов может проявляться межмолекулярное взаимодействие этих материалов.

В-четвертых, определенную роль может играть механическое сцепление частиц с подложкой, в частности при глубоком проникновении частиц.

Следует особо отметить, что возможно нанесение многослойных покрытий, обеспечивая когерентную связь между слоями и расширяя тем самым функциональные возможности покрытий.

Методом ХГДН могут быть получены покрытия из большинства металлов и сплавов (алюминий, медь, никель, кобальт, ванадий, железо, цинк и др.), а также из смесей металлических порошков с различными порошками твердых керамических материалов (нитридов, карбидов и др.) на различные

подложки из металлов и диэлектриков [52]. Этот метод открывает возможности создания принципиально новых композиционных материалов [53]. Например, неравновесных материалов сплавов с аморфной, микрокристаллической и нанокристаллической структурами, а также интерметаллидных и квазикристаллических композиций.

Отсутствие существенного нагрева частиц и связанных с ним процессов высокотемпературного окисления, фазовых переходов, позволят получать покрытия со свойствами, близкими к свойствам материала исходных частиц, а также композиционные покрытия из механической смеси порошков, значительно различающихся по физико-термическим свойствам.

1.4 Материалы, применяемые для газотермического напыления функциональных покрытий

Для повышения эксплуатационных характеристик путем упрочнения и восстановления деталей машин и механизмов газотермическими методами нанесения порошковых покрытий, в качестве материала порошка в основном используются промышленные самофлюсующиеся сплавы никеля или кобальта, сплавы на основе железа, а так же их смеси с соединениями тугоплавких металлов, нитридов, карбидов, оксидов, ультрадисперсных порошков и др., которые способствуют образованию упрочняющих фаз и улучшают структуру покрытия [54]. В соответствии с мнением авторов [55, 56, 57], механизм сцепления напыляемого материала с подложкой представляется как формирование согласованного спая, в результате чего напыляемый материал выбирается из условия: разность между коэффициентами теплового расширения материалов подложки и напыляемого не должна превышать $10 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что достигается за счет применения для напыления порошков, схожих по

составу с материалов подложки. Традиционные порошки для напыления и наплавки регламентированы ГОСТ 28377-89 [58]. Порошки для газотермического напыления и наплавки классифицируют по методам получения, размеру частиц, химическому составу.

В соответствии с ГОСТ 28377-89 по методу получения порошки подразделяют на следующие типы: распылённый (ПР), восстановленный (ПВ), карбонильный (ПК), автоклавный (ПА), электролитический (ПЭ), механически измельченный (ПМ), плакированный (ПП), конгломерированный (ПГ), аморфный (ПФ), осажденный (ПО), порошковая смесь (ПС).

Наиболее распространенным и экономичным методом получения металлических порошков, отличающимся высокой производительностью, является восстановление металлов из оксидов. Таким путем получают порошки Fe, Cu, Ni, Co, W, Mo, Ti, Ta, Zr, U, других металлов и их сплавов, а также соединений с неметаллами (карбиды, бориды и др.) [59].

По данным корпораций-мировых лидеров по производству порошков для газотермического напыления, таких как H.C. Starck AMPERIT, Oerlikon metco [60, 61], наиболее востребованными и продаваемыми являются следующие порошки:

- меди, кобальта, никеля, алюминия и сплавов на их основе;
- сплавов типа MeCrAlY для напыления коррозионностойких покрытий с повышенной твердостью и покрытий, стойких к окислению при высокотемпературной эксплуатации;
- оксидные для напыления износо-, термобарьерных покрытий и покрытий, обладающих химической стойкостью в агрессивных средах;
- карбидные для напыления износо- и коррозионностойких покрытий.

Порошки чистых металлов (алюминия, никеля, цинка, свинца, меди) и их сплавов применяются при сверхзвуковом ХГДН покрытий для антикоррозионной защиты стальных деталей, жаростойких покрытий для защиты от высокотемпературной коррозии, электропроводящих покрытий для

контактных площадок электрооборудования, а также ремонта и восстановления алюминиевых, чугунных, стальных деталей, восстановление посадочных мест подшипников в алюминиевых деталях и герметизации сварных швов [47, 52, 62]. Порошковые материалы металлических сплавов на никелевой основе применяют для восстановления локальных износов дорогих и сложнопрофильных деталей автомобильной и судовой промышленности (например, Stellite, Halstelloy, Inconel, Waspaloy, Rene) [21]. Порошковые сплавы на основе никеля включают несколько компонентов, сбалансированных для получения необходимых свойств. Эти сплавы обычно содержат 10-12% хрома, до 8% алюминия и титана, 5-10% кобальта. Содержание других примесей, даже в очень малых пропорциях, также контролируется [63].

В основном с достаточно хорошей производительностью можно напылять как чистые металлы (Al, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn, V, Co, Fe, Ti и др.), так и порошковые смеси этих металлов с керамическими частицами (оксид алюминия, карбиды кремния или вольфрама и др.). Однако, как показывают исследования, покрытия, полученные газодинамическим напылением чистых металлов (Al, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn) или порошковых смесей чистых металлов (Al, Cu, Ni, Zn, Pb, Sn) с керамическими материалами, либо обладают относительно невысокой твердостью (не более 100 HV), либо неравномерной по сечению твердостью. Ограниченно количество публикаций по исследованиям процесса напыления сплавов на основе меди (бронза, латунь), никеля (нихром) и железа (фехраль, нержавеющая сталь и др.). Так в работе [64] покрытия, полученные газодинамическим напылением порошков оловянистой бронзы (Cu–6 вес.% Sn и Cu–8 вес.% Sn), имеют микротвердость не более 170 HV. В работе [65] представлены результаты исследования микротвердости покрытия, полученного газодинамическим напылением коммерчески реализуемого порошка QSn10-1 (средний размер частиц - 48 мкм, Hengxin Metal Powder Factory, Shenyang City, China), которая составила 225 HV. В работе [66] представлены результаты измерения твердости покрытий, полученные

напылением порошка оловянистой бронзы (CuSn_8) и порошковых смесей бронза+ 50%об. TiN и бронза+ 50%об. AlCuFeB, которые составляют 168, 238 и 235 HV, соответственно. Однако, как показывает практика, для эксплуатации тяжело нагруженных конструкций требуется более высокие значения твердости - не менее 300 HV. Поэтому актуальным является разработка технологии газодинамического напыления покрытий с более высокой твердостью за счет использования бронз других составов [67] и порошковых смесей бронзы с керамическим порошковым материалом, а также с использованием композиционных порошковых материалов, на основе бронз, армированных наноразмерными керамическими компонентами [68].

Покрытия, напыляемые из порошков систем MeCrAlY, применяются для защиты деталей и узлов, подверженных высоким комбинированным нагрузкам (к примеру, детали газотурбинных двигателей). Me в системе MeCrAlY- это основной компонент сплава, зачастую в его роли выступают железо, никель, кобальт. В отчете по покрытиям на основе сплавов системы Fe-Cr-Al, предоставленном в Департамент Энергетики США [69], приведен подробный анализ коррозионной и износостойкости в широком диапазоне рабочих температур (до 500 °C), а также трещиностойкости при продолжительных испытаниях (до 2000 часов). Работы по напылению традиционных износостойких покрытий на основе таких систем как Fe-Cr-Al интенсивно ведутся на протяжении последних лет. Максимальные улучшения свойств покрытий, достигаемые за счет модификации технологии или способа напыления, подходят к своему логическому пределу. Вследствие чего остро встает вопрос по модификации материалов, используемых для напыления.

Современное машиностроение требует новые материалы для создания высоко технологичных деталей, работающих в условиях высоких температур и знакопеременных нагрузок. Особенно остро стоит вопрос создания упрочняющих защитных покрытий на базе тугоплавких соединений таких, как титановые сплавы [70].

В последние годы активно развивается газотермическое напыление титановых порошков, обусловленное высокой коррозионной стойкостью титановых покрытий в средах соленой воды, хлорсодержащими растворами, непосредственного контакта с кислотами, а также высокой биосовместимостью. Исследованию процесса напыления титановых покрытий и свойствам, напыляемых покрытий, посвящены работы [71, 72]. Доказана перспективность развития направления газотермического напыления титановых покрытий и их использование в качестве защитных [73].

Весьма перспективно также напыление оксидных порошков газотермическими методами позволяет не только повысить твердость, износостойкость при экстремально высоких температурах, но и внести электроизоляционные свойства. Оксидные порошки получают путем сплавления в электродуговой печи, с последующим охлаждением и дроблением.

Карбидные порошки (содержащие карбиды вольфрама, хрома) для газотермического напыления используются при напылении износостойких покрытий. Твердая карбидная фаза, внедренная в пластичную металлическую матрицу, существенно повышает твердость и соответственно стойкость к износу. Из таких порошков для газотермического напыления формируют покрытия, одинаково эффективные против абразивного, эрозионного поражения, а также к износу трением. Порошки карбида вольфрама и хрома, как правило, соединяют с никелевой, либо кобальтовой матрицей.

При напылении оксидных и карбидных порошков сталкиваются с существенными трудностями: покрытия, полученные из чистой керамики, имеют низкую адгезию и из-за существенной разности коэффициентов термического расширения между материалом подложки и материалом покрытия (свыше 20%) адгезия снижается до 15-20 МПа, что не удовлетворяет современным эксплуатационным требованиям.

Так как однокомпонентные порошки не обеспечивают получение защитных покрытий с требуемым комплексом свойств, то для этих целей целесообразно использовать композиционные порошки, сочетающие преимущества металлических и неметаллических порошков [74]. Композиционный порошок- это порошок, состоящий из двух или нескольких компонентов, которые отличаются по своей природе или химическому составу. При этом компоненты объединены в единую монолитную структуру с границей раздела между структурными составляющими (компонентами), оптимальное сочетание которых позволяет получить комплекс физико-химических и механических свойств, отличающихся от комплекса свойств компонентов [30, 75]. По своей структуре композиционный порошок характеризуется, как дисперсно-упрочненный композиционный материал.

1.5 Композиционные порошки для газотермического напыления

Традиционно применяемые металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Удовлетворить эти требования можно путем использования композиционных материалов (КМ) [1].

Современное определение композитных материалов предполагает выполнение следующих условий [9]: композиция должна представлять собой сочетание хотя бы двух разнородных материалов с четкой границей раздела между фазами; композиция должна обладать свойствами, которых нет ни у одного из ее компонентов в отдельности; компоненты композиции образуют

единую механическую систему за счет объемного сочетания матричного и армирующего материала.

Ведущую роль в упрочнении КМ играют наполнители, часто называемые упрочнители. По типу упрочняющих наполнителей КМ подразделяют на дисперсно-упрочненные (упрочненные частицами), волокнистые (армировано-упрочненные) и слоистые (рисунок 10).

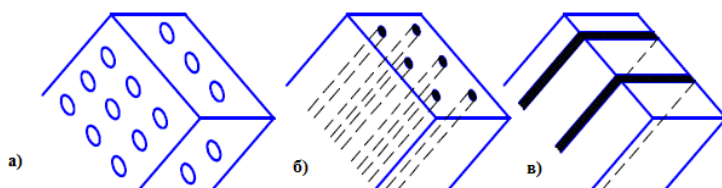


Рисунок 10. Схемы строения композиционных материалов: а) дисперсно-упрочненные (упрочненные частицами); б) волокнистые; в) слоистые

Эти материалы представляют собой матрицу из какого-либо вещества или сплава, в которой распределена вторая фаза, обычно более жесткая, чем матрица, которая служит для улучшения того или иного свойства [9].

Также актуальны работы по разработке материалов для напыления покрытий с введением нано- и субмикрорекристаллических добавок к промышленному порошку [75, 76]. При этом повышение износостойкости покрытий позволяет упрочненным поверхностям работать в условиях высоких контактных и ударных нагрузках. Наноструктура в композиционных порошках обуславливается введением нанопорошков в традиционный порошок для напыления с последующим закреплением его за счет склеивающего агента, либо посредством частичного внедрения [77]. Практика показывает, что введение нанопорошков позволяет получить существенно более высокие свойства, чем при напылении традиционных порошков [6], а также, основываясь на данных о количестве вводимого нанопорошка, прогнозировать с высокой точностью такие свойства, как твердость, пористость и адгезия.

Немаловажным является не только возможность достижения высоких свойств в напыляемом покрытии, но и обеспечить их равномерность по всему

объёму покрытия. Неравномерность распределения наноразмерного наполнителя по объёму матрицы приводит к разбросу параметров готового изделия [78]. Поэтому одной из проблем при разработке нанокомпозитов является эффективное диспергирование и стабилизация наночастиц в матрице материала. В связи с выше изложенным очень важно еще на этапе формирования наноструктуры в порошке для напыления добиться равномерного содержания наноразмерной компоненты в нём [75]. Для этих целей успешно применяется метод высокоэнергетического механолегирования [79].

Метод механолегирования- совместная обработка порошковых смесей в высокоэнергетических мельницах (атриторах) [80]. При механолегировании происходит ряд структурных процессов, в результате которых в объеме порошковой смеси образуются частицы композиционного материала. Каждая частица приобретает структуру, состоящую из матрицы и равномерно распределенных в ней ультрадисперсных частиц упрочнителей. Композиты также производят плакированием и конгломерированием [81].

Плакированные порошки преимущественно получают поверхностным осаждением металлов или сплавов в вакууме; диффузионным насыщением порошков металлов с получением на поверхности частиц твёрдых растворов, боридов, интерметаллидов и других соединений; электролитическим осаждением и другими методами. Конгломерированные порошки могут быть получены с применением связующих органических веществ [81].

Анализ литературных источников показывает, что большая часть работ посвящена использованию коммерческих композиционных порошков для напыления [82, 83]. Основным недостатком такого подхода является невозможность полноценной реализации требуемых задач в связи с ограниченным ассортиментом. Очевидна необходимость создания метода получения наноструктурированных порошков, который можно реализовать в

рамках промышленной цепочки, и который достаточно прост и универсален для использования различных составов порошков.

Порошки с покрытиями (плакированные) особо востребованы при создании композиционных материалов, в том числе керамических и металлокерамических (84). Технологичным методом плакирования высокодисперсных порошков является газотранспорт [85]. Автором [86, 87, 88] описывается весьма перспективный способ получения покрытий на порошках в среде йода. Хотя йодотранспорт и не универсален, но для ряда комбинаций используемых материалов может быть весьма эффективным. Простое и недорогое аппаратное оформление делает йодотранспорт перспективным технологическим процессом получения композиционных порошков, в том числе и в наноразмерном диапазоне.

Авторами [24, 89, 90, 91, 92, 93, 94] описаны работы по разработке технологий создания композиционных порошков и нанесения композиционных покрытий. Сложности и высокая стоимость этих технологий зачастую заключаются в необходимости введения склеивающего агента [89, 90, 91] и последующего проведения длительных термических обработок до 20 часов при высоких температурах до 800 °С, которые повышают стоимость порошка для напыления и ставят под вопрос экономическую выгоду при его использовании, а необходимые операции дробления и отсева уменьшают количество композиционного порошка. Также, описываемые материалы в источниках [95, 96], не обеспечивают равномерности свойств покрытий, напыляемых на их основе, так как имеют высокую неоднородность структуры, пористость и низкую степень армирования (порядка 60%). В покрытиях появляются обширные зоны (до 200 мкм) с пониженной микротвердостью, что уменьшает интегральную твердость, а, следовательно, износостойкость. Полученные по таким технологиям наноструктурированные порошки весьма дорогостоящи, но позволяют при напылении получить высокоадгезивное функциональное покрытие с равномерным распределением упрочняющих частиц, однако из-за

высокой пористости частиц (10-15%) существенно снижается когезионная прочность и коррозионная стойкость покрытия.

Использование композиционных порошков при газотермическом напылении также вносит некоторые изменения в ведение процесса, требует его адаптации по температурно-скоростным характеристикам. В процессе большую роль играет теплопроводность порошка, которая может быть существенно ниже теплопроводности материала самих частиц из-за воздушных пор между ними [97]. Влияние жидкой фазы на теплопроводность порошка с добавками более легкоплавких компонентов, в котором сохраняется каркас из тугоплавких частиц, исследовался в работе [98], результаты показали, что наличие каркаса из тугоплавких частиц существенно уменьшает температурное воздействие на подложку либо на уже затвердевшие частицы [99]. В процессе напыления композиционного порошка более теплопроводный материал матрицы проплавляется и, при соударении с подложкой, деформируется, образуя сплэты, по границам покрытые армирующими наночастицами. При деформации частицы композиционного порошка расплавленный материал матрицы протекает в пространства между наночастицами, заполняя воздушные промежутки, обеспечивает тепловой контакт между жидким металлом матрицы и нижним слоем подложки либо уже затвердевших частиц.

1.6 Изучение научно-технической, производственной и сырьевой баз для создания наноразмерных порошков и нового поколения композиционных порошковых материалов

Разработку новых материалов (в том числе наноразмерных и композиционных) и технологий их получения и обработки в настоящее время

общепризнанно относят к так называемым «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. С этой точки зрения одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы и нанотехнологии [100].

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры, субзерна, сегрегации), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками [101]. К нанотехнологиям можно отнести технологии, обеспечивающие возможность контролируемым образом создавать и модифицировать наноматериалы, а также осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба [102].

Наноструктурные объемные материалы отличаются большими прочностью при статическом и усталостном нагружении, а также твердостью по сравнению с материалами с обычной величиной зерна.

1.6.1 Перспективные технологии получения наноразмерных порошков

Можно выделить ряд общих подходов [9, 103], которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,

- узкий диапазон распределения частиц по размерам,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.

Классификация основных методов получения нанопорошков, разработанных и широко применяемых в настоящее время, приведена на рисунке 11 [103].



Рисунок 11. Основные методы получения нанопорошков

Технологии химического осаждения из паровой фазы

Данная группа технологий основана на использовании химических реакций соединений металлов, находящихся в газовой фазе. Размер получаемых частиц может регулироваться температурой и скоростью

осаждения. По такой технологии получены нанопорошки кремния, бора, оксидов титана, циркония, алюминия, нитриды, карбиды и карбонитриды кремния и диборид титана с размером частиц от 20 до 600 нм [104].

Технологии высокоэнергетического синтеза

Данная группа технологий основана на использовании реакций, протекающих с высокой скоростью в условиях далеких от равновесия при высокоэнергетическом воздействии. Для получения нанопорошков нашли применение два метода – детонационный и плазмохимический.

Детонационный синтез основан на воздействии ударной волны с давлением до несколько десятков ГПа на смесь исходных реагентов [105].

Плазмохимический синтез осуществляется с использованием низкотемпературной плазмы дугового или тлеющего разрядов (обычного, высокочастотного или сверхвысокочастотного разрядов) [106]. За счет достаточно высокой температуры плазмы (до 10000 К) и высоким скоростям взаимодействия обеспечивается переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние и их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов в виде нанопорошка с частицами правильной формы, имеющими размеры от 10 до 200 нм. При использовании активных сред, содержащих углерод, азот, бор или кислород плазмохимическим синтезом получают нанопорошки карбидов, нитридов, боридов и оксидов разных элементов, а также многокомпонентные соединения [107, 108]. Достоинство метода – получение нанопорошков с узким фракционным составом. Частицы имеют правильную форму.

Технологии осаждения из растворов

Общей чертой этой группы является проведение химических реакций в водных растворах солей. В случае метода *химического осаждения* после приготовления растворов солей металлов создают подходящие условия для осаждения и добавляют вещество-осадитель и проводят осаждение порошка оксида металла при отделении осадка гидроксида [109].

Золь-гель процесс был разработан специально для получения оксидной керамики [110]. Недостатком метода является сложность аппаратного оформления, а достоинством – высокие чистота и однородность синтезированных соединений, а также возможность получения разнообразных нанопорошков.

Метод жидкофазного восстановления из растворов используется для получения только нанопорошков металлов с невысокими значениями восстановительного потенциала (медь, серебро, никель) [111].

Метод гидротермального синтеза использует химические реакции гидротермального разложения и окисления, которые протекают в водных средах при повышенных температурах (100-370 °С) и давлениях (до 100 МПа).

Микроэмульсионный метод включает в себя: приготовление эмульсии из двух несмешивающихся жидкостей – водного раствора и масла, осаждения гидроксида металла в пределах капель водной фазы путем добавления органического осадителя, разделение компонентов, сушка продукта осаждения [112].

Криохимический метод получения нанопорошков оксидов металлов заключается в растворении солей, быстром замораживании полученных растворов, сублимации растворителя и термическом разложении остатка [113, 114, 115].

Технология разложения нестабильных соединений. В настоящее время эта технология рассматривается как перспективный способ получения нанопорошков с размером частиц 20-300 нм. Наиболее изученным является *термическое разложение* азидов, оксалатов, перхлоратов, стифнатов, перманганатов, карбонатов, гидратов, цитратов, ацетатов, гидроксидов, алкоголятов [116, 117]. Недостатком рассматриваемого метода является сложность контроля и регулирования размеров частиц при одновременном конкурентном протекании двух процессов – разложения исходного соединения и спекания частиц конечного продукта под воздействием температуры. Другим

методом, относящимся к этой группе, является *радиационное разложение соединений* [118]. Таким методом путем разложения азидов серебра получали нанопорошок серебра в котором присутствовали в основном две группы частиц- с размером 5-30 нм и 170-220 нм.

Использование восстановительных процессов

Наиболее известным из этой группы является *метод водородного восстановления соединений металлов* [119]. Таким методом можно получать порошки железа, вольфрама, никеля, рения, молибдена, меди, кальция; существует также возможность получения порошков легированных сплавов и сталей. К этой же группе можно отнести *химико-металлургический метод*. В соответствии с этим методом сначала проводится реакция синтеза маловодных гидроксидов путем газофазного взаимодействия, а затем проводится термообработка полученных гидроксидов в восстановительной среде [120, 121].

Методы физического осаждения из паровой фазы. Данные методы получения нанопорошков в настоящее время используются наиболее широко [122]. Размер частиц получаемых порошков в зависимости от разновидности метода и технологических параметров может составлять от 5 до 100 нм. В зависимости от вида процесса испарения можно выделить следующие разновидности методов.

Термическое испарение. При данном методе (рисунок 12) проводят нагрев испаряемого вещества в тигле.

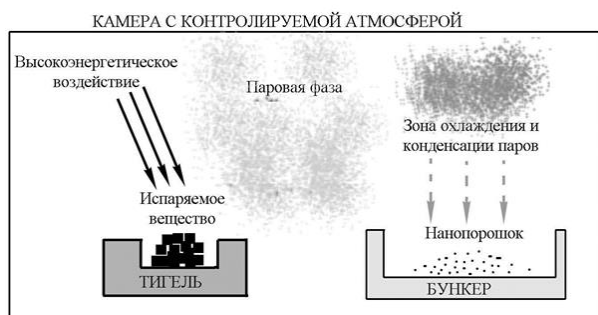


Рисунок 12 Принципиальная схема получения нанопорошка методом термического испарения и конденсации материала из паровой фазы

По данным [123] термическим испарением массивных оксидов электронным пучком в инертной атмосфере получали порошки аморфных Al_2O_3 и SiO_2 и кристаллического Y_2O_3 . Преимуществом метода является получение чистых порошков с узким распределением частиц по размерам, а недостатком – низкая производительность процесса.

Взрывное испарение. Данный метод в настоящее время быстро развивается. Наибольшее распространение получил вариант подобной технологии при котором используют взрыв проволоки диаметром 0,1-1 мм под действием импульса тока длительностью 10^{-5} - 10^{-6} с, напряжением 10-15 кВ и плотностью тока 10^4 - 10^6 А/мм² [124, 125]. Недостатками метода являются: значительный расход энергии, относительная дороговизна получаемых нанопорошков и трудность удаления частиц микронного диапазона размеров, которые возникают из капель расплава.

Испарение в потоке инертного газа (левитационно- струйный метод). При данном методе испарение металла проводится в потоке инертного газа, например, из капли расплава на конце проволоки, разогреваемой высокочастотным магнитным полем. Рассматриваемым методом получают, в частности, нанопорошки Mn и Sb [126, 127].

Распыление расплава

Данная группа методов основана на быстром распылении и охлаждении расплава исходного материала [122].

Контактное охлаждение при помощи водоохлаждаемого диска или барабана. Этот метод основан на подаче расплавленного материала на быстро вращающийся водоохлаждаемый диск или барабан, которые изготовлены из материалов с высокой теплопроводностью. Получаемый порошок отличается хлопьевидной формой частиц.

Ударное распыление расплава. При этом методе струя или капли расплава механически разбиваются на мелкие частицы при соударении с интенсивно

охлаждаемыми, быстро вращающимися металлическими лопатками [128]. Как и в предыдущем методе частички порошка имеют неправильную форму.

Электрогидродинамическое распыление расплава. В этом методе для распыления расплава используются электростатические силы. Недостатком этого метода является очень низкая производительность (2 г/ч).

Механическое измельчение частиц материала (предварительно полученные порошки, гранулы, размолотые слитки) принадлежит к числу наиболее распространенных методов изготовления порошков. Особенно легко получать порошки на основе хрупких материалов. Порошки пластичных, высокопрочных и аморфных материалов получить труднее.

Метод механического измельчения с использованием мельниц. Уменьшение размеров частиц материала происходит в результате интенсивного раздавливания между рабочими органами мельницы. Главный недостаток метода – загрязнение порошка вследствие износа рабочих частей оборудования.

Метод противоточного размола в псевдооживленном слое. Измельчение частиц порошка происходит за счет столкновения друг с другом.

Только очень незначительная доля частиц соприкасается со стенками камеры, в которой осуществляется процесс размола [129, 130]. Одной из разновидностей этого метода является ударно- дезинтеграторно- активаторная (УДА) технология [131, 132, 133, 134]. Реализуется данный метод в том числе на дезинтеграторных установках.

Порошки, получаемые этим методом, отвечают высоким требованиям по чистоте, обладают высокой однородностью и содержат частицы примерно одинакового размера. Интенсивный поток газа существенно уменьшает нагрев частиц при размоле. Это позволяет обрабатывать аморфные и нанокристаллические порошки.

1.6.2 Производство нанокompозитов

Промышленное производство большинства видов нанопорошков началось не более 15 лет тому назад [135]. До этого в промышленных количествах производились только кремнезем, глинозем и оксид железа. Научно-исследовательские институты и университеты выпускают нанопорошки в небольших количествах для применения в исследовательских целях [136].

По данным ResearchTechart [137], наиболее развитый коммерческий сегмент российской наноиндустрии – нанопорошки. Обусловлено это их сравнительно низкой стоимостью, а также простой технологией производства. С учетом динамичного развития глобального сектора нанопорошков, доля России на мировом рынке чрезвычайно мала и составляет менее 0,003%. Правда, нельзя не отметить, что объемы производства ежегодно увеличиваются. Наиболее популярные производственные направления в области нанопорошков на сегодняшний день представлены оксидами титана, алюминия, циркония и церия, а также нанопорошками никеля и меди. Структура потребления нанопорошков в России аналогична структуре мирового потребления: наибольший объем приходится на оксиды металлов (89 %).

В то же время, несмотря на весьма скромные показатели рынка нанопорошков, потенциал для его развития существенный. По экспертным данным емкость рынка составляет 10–30 тыс. тонн. Привлеченные к исследованию эксперты полагают, что в ближайшем будущем основные усилия компаний, которые занимаются обработкой нанопорошков, будут связаны с производством конструкционной керамики. Перспективными направлениями также считаются использование нанопорошков в качестве катализаторов и в производстве функциональных нанокompозитов и покрытий на их основе.

Российский рынок нанокompозитов

Число исследовательских проектов в области нанокompозитов растет, начиная с 2000 года. В области работают, по большей части, научные центры, которые не реализуют коммерчески данный вид продукции, в большинстве случаев вид продукции- это наноструктурированные покрытия или объёмные структуры [138]. Большинство научных разработок в настоящий момент еще не запатентованы, по этому показателю Россия значительно отстает от других стран.

Сегодня вполне очевидно, что нанокompозиты будут постепенно отвоевывать рыночную долю у аналогичных товаров без наномодификаторов. Вопрос заключается в том, насколько быстро технологии проникнут на рынок и насколько объемным будет замещение традиционной продукции.

1.7 Функционально-градиентные покрытия

Технический прогресс предъявляет к конструкционным материалам все более жесткие требования. Вместе с тем резервы повышения эксплуатационных свойств материалов традиционными способами практически исчерпаны. Одним из наиболее перспективных путей повышения эксплуатационных свойств материалов является создание поверхностных и приповерхностных слоев с градиентами по составу, структуре и свойствам. Наличие градиентной структуры поверхностных слоев позволяет получать новые, более высокие эксплуатационные свойства изделий [139, 140]. При этом немаловажен и экономический аспект. Учеными многих стран параллельно и совместно ведутся работы по созданию функционально-градиентных материалов (ФГМ) [141, 142, 143, 144, 145, 146]. ФГМ в общем случае представляют материал, характеризующийся заданным распределением состава, структуры или свойств

по объему. ФГМ отличаются от изотропных материалов наличием градиента структуры и свойств (твердости, плотности, теплопроводности). Эти градиенты создаются специальными процессами и количественно контролируются с целью существенного улучшения свойств конечного изделия [141, 143, 145, 147]. Нанесение специальных, в частности комбинированных, покрытий на поверхности деталей часто дает существенно лучшую защиту поверхности детали. Особое значение приобретают промышленные технологии получения многослойных и адаптивных покрытий (с некоторыми свойствами, изменяющимися по толщине) [21]. Для формирования градиента свойств на поверхности успешно применяют технологии лазерной наплавки, дуговой наплавки, газотермического напыления и т.д. [21, 147, 148]. Нанесение функционально-градиентных покрытий (ФГП) позволяет сочетать высокие адгезионные и когезионные свойства с высокоповерхностной твердостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, получать тем самым изделия с уникальными характеристиками. Структура градиентного материала в простейшем случае характеризуется анизотропным распределением одного компонента в объеме другого для двухфазной системы. При напылении ФГП состав напыляемого материала меняется послойно [149]. Вследствие чего послойно изменяются свойства. Использование ФГП в различных отраслях (энергетика, газовые турбины, химическая промышленность и т.д.) - наиболее быстро развивающееся направление в разработке ФГМ. В этих областях покрытия должны оказывать сопротивление высоким температурам, агрессивным средам и термомеханическим циклическим воздействиям. С точки зрения стоимости производства наиболее привлекательными являются относительно простые методы плазменного и газодинамического напыления при формировании ФГП. Градиент свойств в покрытии, наносимом одним способом, создается за счет изменения состава напыляемого порошка, либо условий напыления [150]. Комбинируя не только напыляемый материал, но и технологии, возможно создавать толстослойные покрытия, применение

которых будет оправданным не только при защите и придания уникальных свойств поверхности ответственных деталей и узлов, но и при восстановлении изношенных участков и дефектов литейного характера (каверны, раковины и т.д.) [151].

Несмотря на очевидный прогресс в области создания ФГП за последние годы и существенный рост исследований, теоретическое исследование и развитие принципов формирования остаются недостаточными. В большей части работ исследуется метод создания ФГП, описанный в работе [146]. Практически отсутствуют работы, связанные с разработкой адекватного описания свойств ФГП и их зависимости от градиента концентрации, что должно обеспечить главный результат «обратной связи», используемой для непосредственного проектирования ФГП.

1.8 Обоснование цели и основных задач исследования

Основываясь на приведенных данных о состоянии исследований и разработок наноструктурированных композиционных порошков для напыления защитных и восстановительных покрытий с повышенной твердостью и износостойкостью, сформулированы цель и задача исследований, которые полностью соответствуют актуальным путям развития машиностроения.

Целью работы является разработка технологических подходов формирования износостойких градиентных покрытий на базе вновь созданных наноструктурированных композиционных порошковых материалов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Обосновать комбинации матричных и наноразмерных армирующих компонентов для получения композиционных порошков, а также методы

газотермического напыления износостойких градиентных покрытий на их основе.

2. Разработать композиционные порошки, получаемые с помощью механосинтеза на основе металлов и сплавов широкого промышленного применения, армированных наноразмерными и тонкодисперсными оксидами, карбидами, нитридами и карбонитридами металлов, обеспечивающие равномерное распределение армирующих компонент в напыляемом на их основе покрытии.

3. Разработать комплекс технологических приемов получения функциональных и функционально-градиентных износостойких покрытий с регулируемой микротвердостью с использованием методов микроплазменного и сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

4. Провести комплексное исследование структуры и свойств полученных покрытий и выдать рекомендации по их практическому использованию.

Выводы по Главе 1

Улучшение поверхностных свойств деталей больших размеров, восстановление изношенных элементов и узлов трения современного машиностроения, продление срока эксплуатации отдельных составляющих частей высокотехнологического оборудования возможно за счет газотермического напыления функциональных покрытий.

Наиболее эффективное повышение эксплуатационных и физико-механических свойств покрытий, а также обеспечение их равномерности, возможно за счет применения композиционных наноструктурированных порошков для напыления. Синтез гетерофазных композиционных материалов с использованием наноразмерных наполнителей в качестве компонентов полиармирования или модификаторов, изменяющих структуру и механические свойства матриц, характер межфазных реакций и качество связей по

поверхностям раздела матрица/наполнитель, является одним из перспективных направлений развития нанотехнологий объемных металлических материалов.

Достижение наиболее высоких эксплуатационных свойств в поверхностных слоях покрытия в сочетании с высокими адгезионными и когезионными свойствами осуществляется за счет формирования функционально-градиентных покрытий.

Поэтому разработка и реализация технологии получения функционально-градиентного покрытия с использованием композиционного наноструктурированного порошка на основе матричных материалов широкого промышленного применения представляет большой научный и практический интерес.

Глава 2. Оборудование, методы исследования и материалы

2.1 Технологические процессы и оборудование

Микроплазменное напыление

Для создания покрытий в НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей» был создан роботизированный комплекс на базе установки МПН на рисунке 13, в состав которого входит следующее оборудование:

- установка микроплазменного напыления УГНП -2/2270;
- робот-манипулятор Kawasaki FS003;

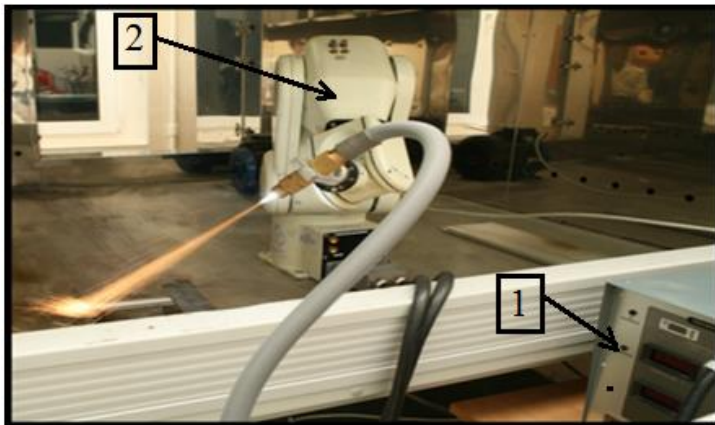


Рисунок 13. Роботизированный комплекс для напыления покрытий, где 1- установка микроплазменного напыления; 2-робот-манипулятор

Установка МПН УГНП-2/2270, используемая в данной работе, оборудована арговым микроплазмотроном ПП-01 мощностью до 2,5 кВт. Процесс напыления проводят механизированным способом. Для нанесения равномерных по толщине покрытий перемещение микроплазмотрона ПП-01 вдоль поверхности подложки осуществляет робот-манипулятор KAWASAKI FS003 по заданной программе. Для напыления микроплазменным методом необходимы порошки микронного размера (40-70 мкм), это обуславливается особенностями конфигурации микроплазмотрона и параметрами напыления.

Управление ведения процесса микроплазменного напыления осуществляется с панели установки микроплазменного напыления УГНП 2/2270 (рисунок 14).



Рисунок 14. Панель управления установки микроплазменного напыления УГНП 2/2270, где 1- расход плазмообразующего газа (аргона), л/мин; 2 – напряжение дуги, В; 3 – ток дуги, А; 4 – расход транспортирующего газа (аргона), л/мин; 5 – Температура охлаждающей воды на входе в микроплазматрон, °С; 6 – Температура охлаждающей воды на выходе из микроплазматрона, °С; 7 – расход дополнительного газа (азот, водород, углекислый газ), л/мин; 8 – расход порошка в % от максимально возможного количества дозирования порошка.

Изменяя перечисленные технологические параметры процесса микроплазменной установки, можно для различных напыляемых порошковых материалов (металлов, оксидов, сплавов) установить оптимальные технологические параметры процесса для напыления покрытий с требуемым уровнем эксплуатационных свойств.

Сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление

Для создания покрытий методом ХГДН в НИЦ «Курчатовский институт»-ЦНИИ КМ «Прометей» был создан роботизированный комплекс на базе установки «ДИМЕТ-403» (внешний вид представлен на рисунке 15), в состав которого входит следующее оборудование:

- установка сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления «Димет-403»;
- робот-манипулятор Kawasaki FS003.

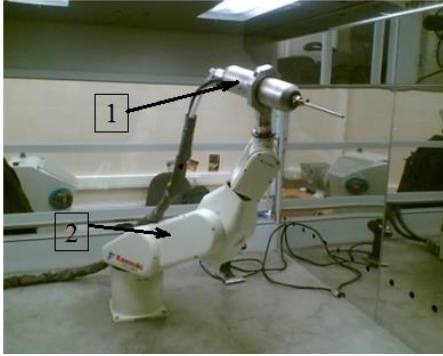


Рисунок 15. Роботизированный комплекс сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления, где 1- устройство напыления установки «Димет-403», 2- робот-манипулятор

Установка «Димет-403» позволяет получать покрытия из широкого спектра материалов: алюминий, цинк, медь, никель, железо, олово, свинец, титан, серебро, а также сплавы на их основе. Внешний вид установки «Димет-403» представлен на рисунке 16.



Рисунок 16. Внешний вид установки «Димет 403», где 1- установленное сопло; 2- напылитель ДМ-43; 3- блок контроля и управления БКУ-03; порошковый питатель ПВ-43

Данная установка позволяет наносить покрытия из порошковых материалов фракции не более 80 мкм толщиной до нескольких десятков мм.

В установке «Димет-403» имеется пять температурных режимов нагрева воздушного потока: 1 - 200°C, 2 - 300°C, 3 - 400°C, 4 - 500°C, 5 - 600°C. На рисунке 17 представлена зависимость скорости потока от температуры. Как видно из рисунка 17, регулирование скоростью потока изменением температуры в камере, является достаточно эффективным способом.

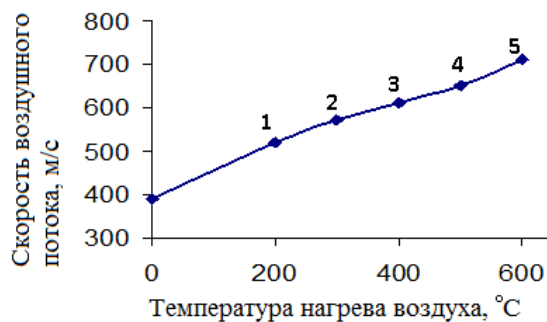


Рисунок 17. Зависимость скорости потока от температуры нагрева

На процесс образования прочного покрытия при газодинамическом напылении оказывает существенное влияние скорость напыляемых частиц.

Атриторная обработка

Для создания композиционных порошков методом механолегирования (механосинтеза) в НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей» применяется атриторная установка типа ИВЧ-3, которая обеспечивает получение композиционных порошков требуемого гранулометрического состава для газотермического напыления

Суть метода атриторной обработки основана на принципе динамического воздействия на материал, находящийся между системой колец и ролика, вращающимися навстречу друг другу со скоростью до 2000 об/мин. При этом возникают два противоположно направленных потока частиц, в результате соударения которых происходит их взаимодействие с внедрением более твердых частиц в пластичные и образованием химических связей на границе раздела материалов.

Загрузка навесок обрабатываемого материала осуществляется в систему чаш с установленными в них кольцами и роликом. Изображение рабочей чаши атритора представлено на рисунке 18.

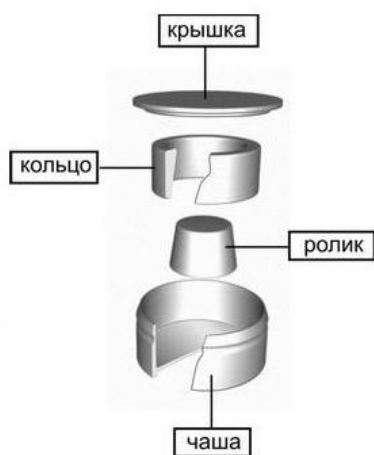


Рисунок 18. Строение рабочей чаши атритора.

Изменение режимов обработки (скорости вращения чашек и длительности процесса) позволяет получать порошки требуемого гранулометрического состава.

Индукционная плавильная установка

Для экспериментальной выплавки сплава системы никель-хром использовалась индукционная печь типа УИП16-10-003. Установка индукционная плавильная предназначена для плавки небольших объемов металлов (от 0,25 до 3 кг) в высокочастотных полях.

В состав установки входят: печь плавильная индукционная; полупроводниковый преобразователь частоты с жидкокристаллической или светодиодной панелью управления; блок компенсации; автономная система охлаждения.

Преимущества: высокий КПД; оперативная готовность к работе; экологичность технологического процесса; высокая скорость плавки; малые габариты.

Щековая дробилка

Для дробления слитков сплава системы никель-хром до кусков размеров 5-7 мм использовалась щековая дробилка ДЩ-4. Дробилка отличается большим

коэффициентом дробления, надежностью в эксплуатации, простым обслуживанием и низкой стоимостью эксплуатации. Камера дробления в форме V с большим входным отверстием позволяет загружать слитки массой до 5 кг. Дробилка оснащена клиновым регулирующим устройством, позволяющим реализовать автоматический контроль и регулировку.

Дезинтеграторная обработка

Для измельчения кусков сплава никель-хром до фракции 40-60 мкм, а также для проведения УДА поверхности частиц порошка использовался дезинтегратор Деци-15. Обработку можно производить как на воздухе, так и в среде аргона. Рабочими органами являются 2 ротора, вращающиеся навстречу друг другу, с несколькими концентрически расположенными рядами ударных элементов- пальцев. Частота вращения роторов 60-75 Гц. скорость 4000-15000 об/мин. Максимальная производительность 200-500 кг/час.

2.2 Диагностическое оборудование и методики исследования

Для анализа полученных композиционных порошков и покрытий использованы следующие стандартные методы анализа [152].

Определение микроструктуры покрытий методом оптической микроскопии

Микроструктура покрытий исследовалась методом оптической микроскопии по стандартным методикам, на оптическом микроскопе Leica DM-2500. Программное обеспечение микроскопа позволяет рассчитывать закрытую пористость покрытия. На микрошлифах произвольно выбирали три участка. Далее проводили расчет отношения площади покрытия к площади видимых пор. Средняя пористость вычислялась как среднее арифметическое трех таких

замеров. Пример расчета пористости по микрофотографии показан на рисунке 19.

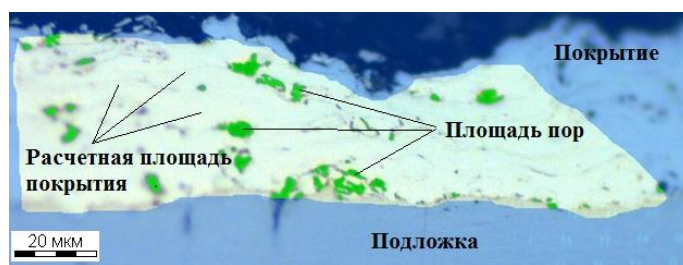


Рисунок 19. Принцип расчета пористости на примере покрытия, полученного микроплазменным напылением, где расчетная площадь покрытия = 7160 мкм²; площадь пор = 251 мкм²; пористость = 3,5%.

Подобная оценка пористости, безусловно, является приблизительной характеристикой, однако позволяет достаточно объективно производить сравнение пористости и структуры полученных покрытий.

Метод измерения дисперсности порошковых материалов

Для измерения дисперсности порошковых материалов в данной работе применялся метод лазерной дифракции.

Измерение дисперсности микронных порошков

Измерение дисперсности микронных порошков производили на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 с автоматическими модулями диспергирования и подачи образца порошка (определяемые характеристики порошков приведены в таблице 1). Суть метода лазерной дифракции заключается в регистрации рассеянного света от частиц (дифракционной картины), угла рассеяния света универсально пропорционального размеру частиц.

По окончании измерения экспериментальные данные выводятся в виде диаграммы и таблицы (таблица 1, рисунок 20), на которой представлен интегральный гранулометрический состав (функция суммарного объемного распределения частиц по размерам) – M и дифференциальный гранулометрический состав (функция плотности объемного распределения частиц по размерам) – m . Кроме этого, приводятся количественное

распределение частиц $d(0,1)$, $d(0,5)$ и $d(0,9)$, а также средний объемный диаметр и средний по площади поверхности диаметр измеряемых частиц.

Таблица 1– Таблица характеристик порошка

Объемная концентрация:	$d(0.1):6.705$	мкм	Средний арифметический диаметр	$D(1,0):2.53$ мкм	
0.0154	Объемных %	$d(0.5):22.935$	мкм	Средний объемный диаметр	$D(4,3):30.28$ мкм
Тип распределения:	$d(0.9):65.483$	мкм	Средний (по площади поверхности) диаметр:	$D(3,2):14.09$ мкм	
Объемная концентрация			Удельная поверхность:	0.426 $\text{м}^2/\text{г}$	

Индикатриса рассеяния (угловая зависимость интенсивности рассеянного излучения) определяется размером частиц и длиной волны лазерного излучения. Измерение индикатрисы и последующая программная обработка результатов позволяет определить характер распределения частиц по размерам данной системы.

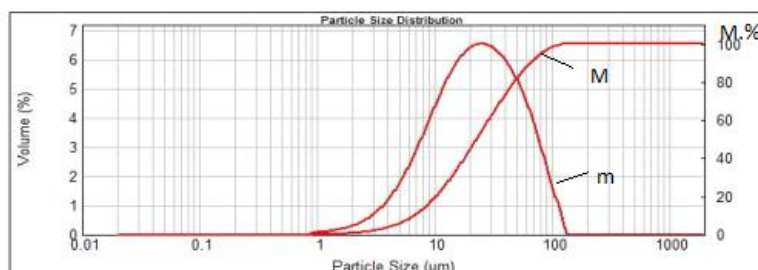


Рисунок 20 - Интегральный гранулометрический состав (функция суммарного объемного распределения частиц по размерам) – M, дифференциальный гранулометрический состав (функция плотности объемного распределения частиц по размерам) – m. Данные по составу приведены в долях.

Измерение дисперсности наноразмерных порошков

Измерение дисперсности наноразмерных порошков производили лазерном анализаторе размера наночастиц Malvern Zetasizer Nano. Zetasizer Nano ZS – высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул для точного обнаружения агрегатов и измерения небольших по объему или разбавленных образцов, а также образцов с очень высокой концентрацией

методом динамического рассеяния света с оптикой неинвазивного обратного рассеяния NIBS.

Динамическое рассеяние света применяют для измерения размеров частиц и молекул. Типичная экспериментальная гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рисунке 21.

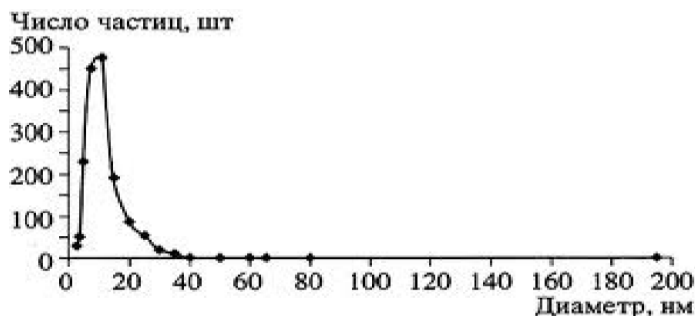


Рисунок 21. Типичная гистограмма распределения частиц по размерам в пробе. Числовое соотношение частиц при интерпретации результатов переводится в функцию $F(d)$, % об.

Измерение размеров наночастиц по данной методике осуществляется в диапазоне от 0,3 нм (в диаметре) до 10 микрон с погрешностью $\pm 2\%$.

Метод определения удельной поверхности

Величину удельной поверхности образцов определяли хроматографическим методом по низкотемпературной десорбции газа (ГОСТ 23401-90). Для измерения удельной поверхности использован прибор TriStar 3020, который обеспечивает измерение удельной поверхности однотоочечным и многотоочечным методом БЭТ (метод предложен Брунауэром, Эмметом и Тейлором.), многотоочечным методом STSA, объем микро- и мезопор, расчет распределения пор по размерам, построение (измерение) изотермы адсорбции.

Линейная форма изотермы адсорбции (уравнения БЭТ) имеет вид:

$$\frac{p/p_0}{a(1-p/p_0)} = \frac{1}{am \times C} + \frac{(C-1)p/p_0}{am \times C} \quad (1)$$

где p/p_0 — отношение давления в системе к давлению конденсации, a — величина адсорбции, a_m — объем монослоя на поверхности адсорбента, C —

отношение констант адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации.

Принято считать, что метод БЭТ можно использовать для измерения площади поверхности с точностью 5-10%.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ использован для проведения качественного и количественного фазового анализа исходных порошковых материалов, а также полученных покрытий. Анализы в данной работе проводились на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance.

Образец может вращаться (вокруг оси вращения, параллельной плоскости рассеяния), что обеспечивает равномерное облучение. В любой момент времени соблюдается закон Брэгга – падающий луч дифрагирует на образце и принимается детектором. Таким образом формируется дифракционная картина.

К достоинствам рентгенофазового анализа должна быть отнесена высокая достоверность метода, а также то, что метод прямой, то есть дает сведения непосредственно о структуре вещества, а анализ проводят без разрушения исследуемого образца.

Метод исследования микротвердости, модуля упругости и микрорельефа поверхности покрытий

Микротвердость конструкционных материалов - это способность материала сопротивляться упругой и пластической деформациям или разрушению при внедрении в него другого, более твердого тела (индентора).

Для исследования микротвердости и структуры поверхности покрытий в НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей» используется сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D» (рисунок 22), в основе которого лежит принцип работы сканирующего зондового микроскопа, основанного на регистрации параметров взаимодействия острой иглы- индентора, имеющей

форму трехгранной пирамиды Берковича (рисунок 23 б), с поверхностью исследуемого образца [153].

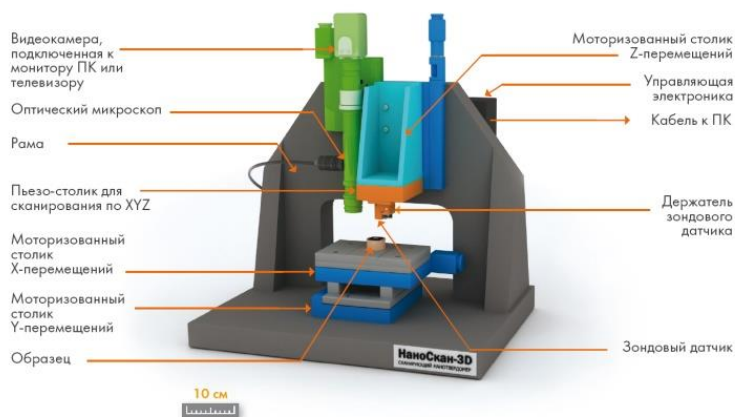


Рисунок 22. Внешний вид прибора «НаноСкан-3D»

Данный прибор сочетает в себе возможности сканирующего зондового микроскопа с возможностью измерения механических свойств исследуемого образца [153].

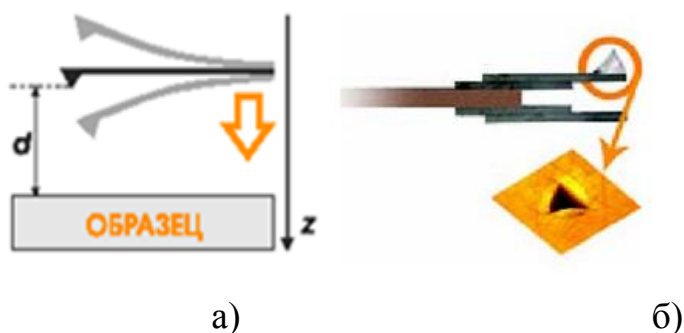


Рисунок 23. Схема взаимодействия иглы-индентора с образцом (а), пирамида Берковича (б)

Главным отличием «НаноСкан-3D» является применение пьезорезонансного кантилевера камертонной конструкции (рисунок 23 а) с высокой изгибной жесткостью консоли ($\sim 2 \times 10^4$ Н/м) с закрепленной на ней алмазной пирамидкой Берковича (рисунок 23 б). Измерение топографии осуществляется путем построчного сканирования участка поверхности с записью сигнала обратной связи. В результате получается 2D –изображение

поверхности (рисунок 24 а), которое по средствам программного обеспечения преобразуется в трехмерное изображение (рисунок 24 б).

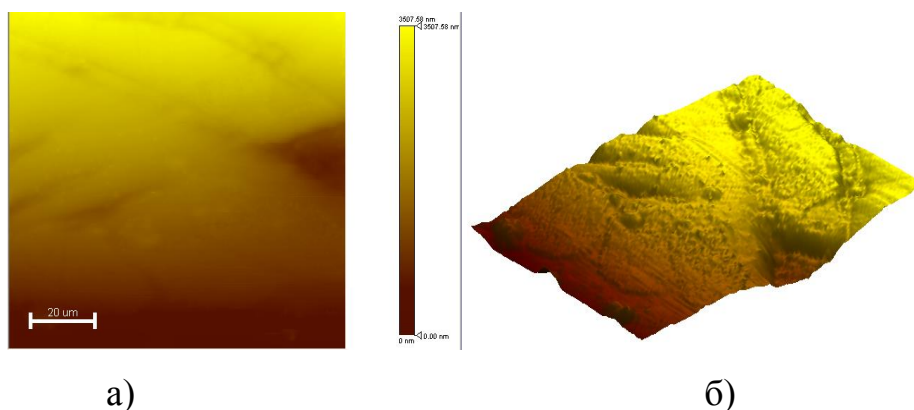


Рисунок 24. Поверхность, отсканированная с помощью НаноСкан-3D,(а) и ее трехмерная реконструкция (б).

«НаноСкан-3D» предназначен для измерения микротвердости в диапазоне до 80 ГПа методами склерометрии и наноиндентирования, измерения модуля упругости (Юнга) в диапазоне значений до 1000 ГПа методом наноиндентирования и методом силовой спектроскопии.

Для точной расстановки царапин и индентов используется изображение, полученное сканированием поверхности (рисунок 25). Данная возможность позволяет измерять микротвердость локально, именно в тех участках поверхности, где это необходимо. Используя данный метод, возможно различать фазы в гетерофазных образцах.

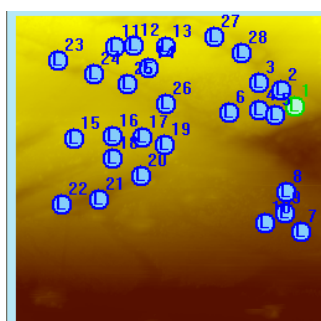


Рисунок 25. Точная расстановка точек индентирования на отсканированной поверхности в интерфейсе программы Nanoscan Device.

Пределы относительной погрешности измерений произведенных данным методом составляют для микротвердости 8%, для модуля упругости 10%.

Методика определения износостойкости покрытий

Испытания износостойкости производились в соответствии с ГОСТ 30480-97 на установке «Машина для испытания материалов на трение 2168 УМТ». По методике, реализуемой на данной установке, определяется сравнительная стойкость покрытий к абразивному изнашиванию при трении о закрепленные абразивные частицы. Для испытаний применяют кинематическую схему «кольцо-кольцо» (рисунок 26). На торцевую поверхности исследуемых образцов должен быть нанесен поверхностный слой толщиной не менее 1 мм.

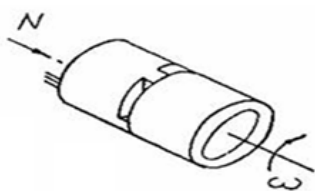


Рисунок 26. Кинематическая схема контакта «кольцо-кольцо»

По результатам испытаний определяются следующие показатели износостойкости:

- весовой износ - изменение веса образца в процессе испытаний, определяется как разница между начальным и конечным весом образца в каждом цикле испытаний, мг;

- средняя скорость изнашивания - отношение значения весового износа к интервалу времени, в течение которого он возник, определяется как отношение весового износа к продолжительности одного цикла испытаний, мг/с;

- средняя интенсивность изнашивания – отношение значения износа к обусловленному пути, на котором происходит изнашивание, определяется как отношение весового износа образца к фактическому пути трения, пройденному за один цикл испытаний, мг/м.

Исследование твердости покрытий

Исследование твердости производится в соответствии с ГОСТ 2999-75 и СТ СЭВ 470-77 на твердомере фирмы Zwick/ Roell ZHU 750 top (3 - 750 кгс/29,4 - 7357,5 Н).

Измерение твердости основано на вдавливании алмазного наконечника в форме правильной четырехгранной пирамиды в образец под действием нагрузки F , приложенной в течение определенного времени, и измерении диагоналей отпечатка d_1, d_2 , оставшихся на поверхности образца после снятия нагрузки. Твердость по Виккерсу (HV) вычисляют по формуле 2:

$$HV = 0.189 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

где F - нагрузка, Н

d - среднее арифметическое значение длин обеих диагоналей отпечатка после снятия нагрузки, мм.

Методика рентгенофлуоресцентного экспресс-анализа

Рентгенофлуоресцентный экспресс-анализ основан на зависимости интенсивности характеристических линий рентгеновской флуоресценции химических элементов от их массовой доли в образце. Для проведения рентгеноспектрального анализа использовали рентгеноспектральный энергодисперсионный портативный анализатор «Niton XL3t» («Thermo Scientific», США).

За аналитический сигнал принимается интегральная интенсивность спектральной линии элемента. Зависимость интенсивности аналитической линии от массовой концентрации элемента в пробе рассчитывается теоретически с использованием моделирования всех физических процессов, происходящих в процессе анализа образца.

Методика измерения адгезионной прочности покрытия к подложке

В работе использован штифтовой метод, как наиболее простой и обладающий хорошей воспроизводимостью результатов. Этот метод позволяет проводить измерения в широком интервале усилий. Метод исследования реализован с использованием установки для испытаний на разрыв INSTRON

ElectroPuls E1000 (рисунок 27) с использованием оснастки, созданной в НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей».

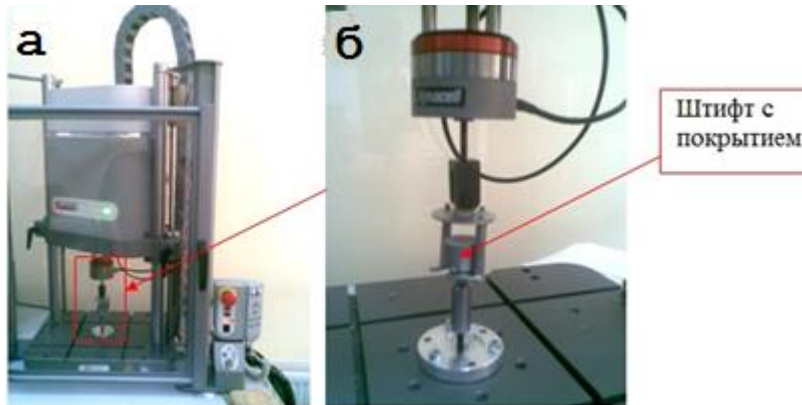


Рисунок 27. Электродинамическая разрывная машина INSTRON ElectroPuls E1000 с технологией линейного мотора а), увеличенная рабочая головка с закреплённым образцом б)

Схема испытаний штифтовым методом на прочность сцепления покрытия представлена на рисунке 38.

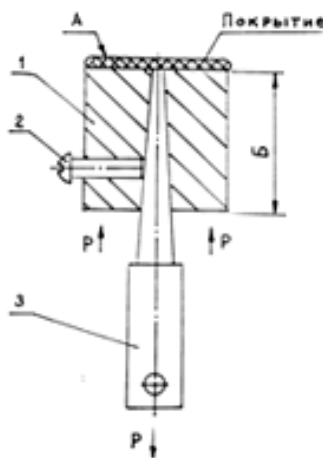


Рисунок 28. Схема испытаний на прочность сцепления, где 1 – шайба; 2 – винт; 3 – штифт.

Определение прочности сцепления покрытия с основным металлом штифтовым методом рассчитывается по следующей формуле (3):

$$G_{cu} = \frac{P}{\pi R^2}, \quad (3)$$

где G_{cu} - расчетная прочность сцепления напыленного покрытия с основанием, Па (кгс/мм²);

P - растягивающее усилие при испытании, Н (кгс);

$$\pi = 3,14.$$

R - радиус штифта, мм

Исследования коррозионных свойств покрытий

Испытания образцов на коррозионную стойкость в воде проводились методом снятия поляризационных кривых с помощью потенциостата IPC-ProM. На образец наклеивали полый стеклянный стаканчик (рисунок 29 а) и заполняли его 3%-ным раствором NaCl, помещали в него хлорсеребряный электрод, подключали образец с покрытием к потенциостату в качестве рабочего электрода (как показано на рисунке 29 б). Затем образец выдерживали 60-минут и для установления стационарного бестокового потенциала.

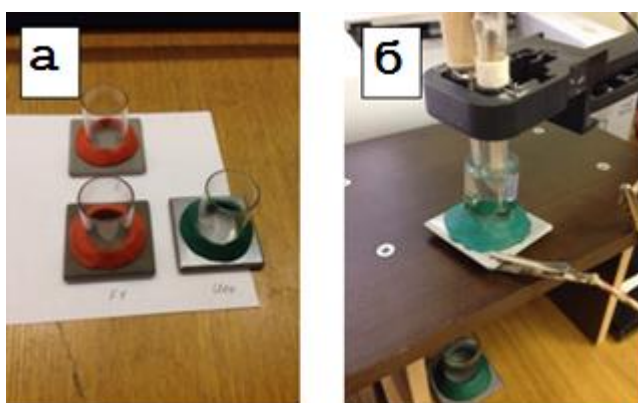


Рисунок 29. Ячейка для определения скорости коррозии: а) образцы со стаканчиками; б) процесс измерения

Скорость коррозии покрытий в миллиметрах в год рассчитывали по плотности тока саморастворения $i_{\text{корр}}$, поучаемой в точке пересечения при экстраполяции линейных участков анодной и катодной поляризационных кривых, построенных в координатах $E = f(\lg i_a)$. Пример определения $\lg i_{\text{корр}}$ показан на рисунке 30. Расчет скорости коррозии по полученной плотности тока проводили по формуле, приведенной в РД 5.9255-90 «ЕСЗКС. Металлы и покрытия для судостроения. Методы ускоренных коррозионных испытаний».

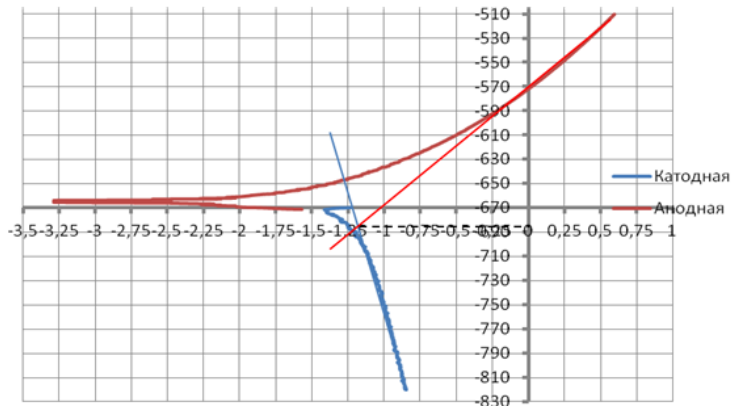


Рисунок 30. Определение $i_{\text{корр}}$ из поляризационных кривых, снятых на образце из Ст3 без покрытия

Скорость коррозии - K , мм/год рассчитывали по следующей формуле (4):

$$K = \frac{z \cdot i_a \cdot A}{\gamma \cdot F \cdot n}, \quad (4)$$

где γ - плотность испытуемого металла, кг/м³;

z - коэффициент пересчета, $z = 8760$ ч/год;

i_a - анодная плотность тока, определяемая по поляризационным кривым, А/ м²;

A - атомная масса корродирующего металла (анода), г/моль;

F - число Фарадея, $F = 26,8$ А·ч;

n - валентность корродирующего металла.

В соответствии с ГОСТ 5272-50 по скорости коррозии каждому испытанному материалу покрытий был присвоен балл стойкости по десятибалльной шкале.

Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)- разновидность электронной микроскопии, в которой для зондирования исследуемой поверхности используется сканирование по ней сфокусированного пучка электронов [154]. Металлографические исследования порошковых материалов, а также покрытий на их основе проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа модели VEGA 3 фирмы TESCAN в атмосфере азота.

2.3 Материалы для создания композиционных порошков

Установление общих закономерностей получения композиционных порошков и покрытий на их основе потребовало использования достаточно широкой гаммы материалов.

Для создания композиционных порошков для газотермического напыления предложено использовать следующие материалы:

- порошок сплава Fe-Cr-Al марки X20Ю6ИТ (фехраль);
- порошок титана марки ПТОМ-1;
- порошок системы Al-Zn марки А-80-13(изготовитель – ДИМЕТ);
- порошок бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5;
- нанопорошок алюминия непокрытый марки ALEX™;
- порошок диоксида кремния SiO₂;
- порошок оксида алюминия марки А25;
- порошок гидрида титана TiH₂;
- нанопорошок корунда (производитель ООО «Нанокорунд»);
- нанопорошок карбида вольфрама (изготовитель – ИМЕТ РАН);
- нанопорошок карбонитрида титана (изготовитель – ИМЕТ РАН).

Для напыления микроплазменным способом в качестве плазмообразующего и транспортирующего газа использован аргон.

Для выплавки опытной партии сплава на основе системы никель-хром использовались никель марки Н2, хром марки Х99Н2, вольфрам марки ШВЧ, рений марки Ре-0, лигатуры Mn₂Si, MnSn, Ce-Y-La производитель ТК «Урал-металл» (г. Екатеринбург).

Для ХГДН использовались сжатый воздух, аргон, кислород.

В качестве подложек для напыления в работе применялись: сталь марки Ст3, титан марки ВТ1-0 и бронза марки БрАЖНМц9-4-4-1.

2.3.1 Матричные материалы

Порошок сплава на основе железа марки ПВ-Х20Ю6ИТ

В качестве матричного материала для создания поверхностно-армированных порошков системы Fe-Cr-Al/ WC для последующего нанесения плотных функциональных покрытий использован порошок ПВ-Х20Ю6ИТ (производитель ОАО «Полема»). Гранулометрический состав используемой фракции представлен на рисунке 31.

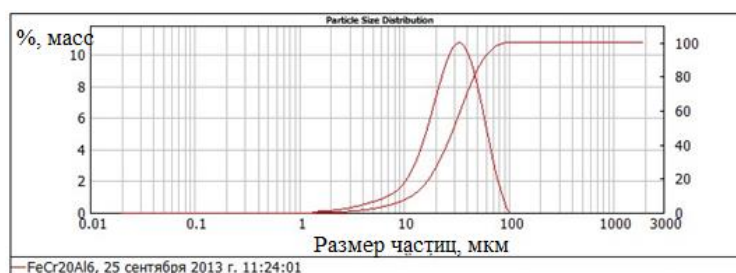


Рисунок 31. Гранулометрический состав порошка фехрали.

СЭМ изображение частиц порошка Fe-Cr-Al представлено на рисунке 32.

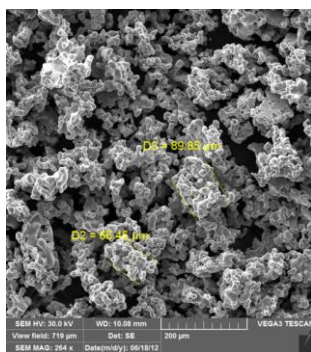


Рисунок 32. СЭМ изображение частиц порошка Fe-Cr-Al

Для проверки соответствия порошка заявленному составу определен его химический состав методом рентгенофлуоресцентного экспресс-анализа.

Таблица 2. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа порошка марки ПВ-Х20Ю6ИТ

Металл	Содержание (масс. %)	Погрешность (масс. %)
Fe	78,094	8,274
Cr	19,758	1,547
Ni	1,151	0,192

Химический состав порошка сплава Fe-Cr-Al соответствует заявленному изготовителем.

Порошок титана марки ПТОМ-1

В качестве матричного материала для создания поверхностно-армированных порошков систем Ti/ WC, Ti/ TiN, Ti/ TiCN, использовался порошок титана марки ПТОМ-1 (производитель ОАО «Полема», соответствие ТУ 14-22-57-92) с размером частиц менее 40 мкм и суммарным содержанием примесей не более 1,034 масс. %. СЭМ изображение частиц порошка ПТОМ-1 представлено на рисунке 33.

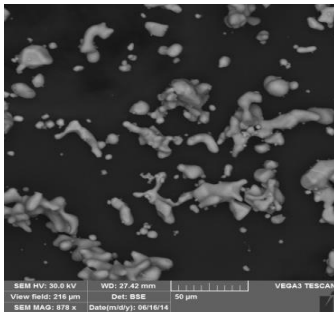


Рисунок 33. СЭМ изображение частиц порошка ПТОМ-1.

Восстановленный порошок титана имеет неправильную (иррегулярную) форму и развитую поверхность частиц. Площадь удельной поверхности порошка ПТОМ-1 составляет 0,2269 м²/г.

Перед использованием порошка в качестве матричного в процессе механосинтеза производили рассев с выделением фракции 20-40 мкм, для соответствия требованиям к материалу для последующего микроплазменного напыления.

Порошок сплава на основе алюминия марки А-80-13

В качестве матричного материала для создания композиционного наноструктурированного порошка для сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления использовался порошок сплава системы Al-Zn марки А-80-13 (изготовитель – ДИМЕТ). Применяется данный порошок для напыления покрытий на оборудовании изготовления ДИМЕТ с целью

заполнение каверн, пор, трещин и других дефектов в изделиях из алюминия и его сплавов, а также восстановления посадочных мест подшипников в алюминиевых, стальных и чугунных деталях. Фракционный состав порошка менее 200 мкм. Форма частиц осколочная, внешний вид представлен на рисунке 34.

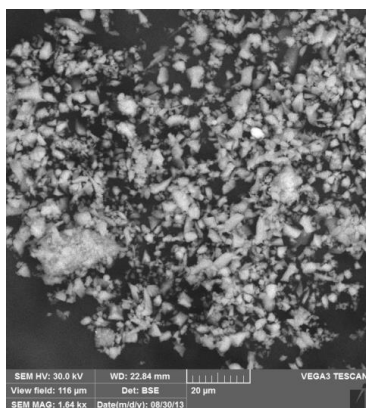


Рисунок 34. СЭМ изображение частиц порошка системы Al-Zn.

Частицы осколочной формы, фракционный состав удовлетворяет требованиям метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

Порошок бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5

Для получения композиционного армированного порошка для напыления в качестве матричного использовался коммерческий порошок бронзы распыленный газом для покрытий марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 производства ОАО «Полема». Выбор обусловлен тем, что покрытия, получаемые плазменным напылением данного порошка, обладают хорошими антифрикционными свойствами, сопротивлению абразивному изнашиванию, эрозионной и кавитационной устойчивостью при низких и повышенных температурах, высокой прочностью сцепления покрытий, быстрой прирабатываемостью покрытия.

Химический состав порошка марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 приведен в таблице 3.

Таблица 3. Химический состав порошка марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5

Химический элемент, % вес.								
Cu	Al	Fe	Ni	Mn	Si	C	P	Zn
основа	8.4	1.3	4.71	1.28	0.1	0.0025	0.03	0.1

Морфология частиц порошка бронзы представлена на рисунке 35.

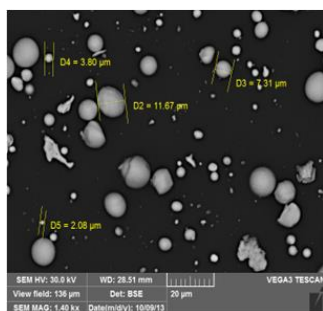


Рисунок 35. Морфология частиц порошка бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5.

Частицы порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 обладают формой близкой к сферической. Гранулометрический состав порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 представлен на рисунке 36.

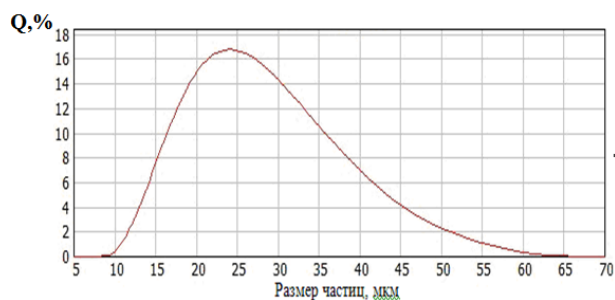


Рисунок 36. Дифференциальный гранулометрический состав (Q - функция плотности объемного распределения частиц по размерам) исходного порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5. Данные по составу приведены в массовых долях.

Средний размер частиц порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 составляет 26 мкм.

Нанопорошок алюминия

Нанопорошок алюминия применялся в данной работе при создании конгломерированных порошков для газотермического напыления в качестве

матричного материала. Алюминиевый нанопорошок непокрытый марки ALEX™, производитель ООО «Передовые порошковые технологии». Изображение частиц нанопорошка алюминия представлено на рисунке 37.

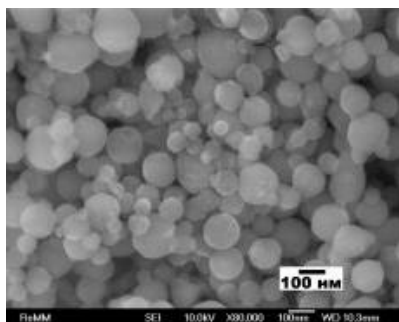


Рисунок 37. Изображение частиц нанопорошка алюминия, полученного со сканирующего электронного микроскопа.

Средний размер наночастиц в партии 50–70 нм. Порошок алюминия получен распылением в атмосфере аргона, затем пассивирован медленным потоком сухого воздуха. Материал содержит около 90% активного алюминия. Содержание оксида алюминия около 9%, адсорбированных газов до 1%. порошок серого цвета. Насыпная плотность около 1 — 1,2 г/см³. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ, $S_{уд} = 15,5 \text{ м}^2/\text{г}$. Точка плавления 640°C.

2.3.2 Тонкодисперсные армирующие компоненты

Порошок диоксида кремния

В качестве тонкодисперсного наполнителя для получения композиционного армированного порошкового материала использовался диоксид кремния (Кварц) марки BL1032 компании BULL INDUSTRY CO., LIMITED (Китай) (155), с размером частиц 0,5-40 мкм. Введение тонкодисперсного диоксида кремния в материал для напыления повышает интегральную твердость получаемого покрытия, а также положительно влияет на коэффициент трения и износостойкость сопряженных поверхностей.

Химический состав порошка диоксида кремния приведен в таблице 4.

Таблица 4. Химический состав порошка диоксида кремния по данным изготовителя.

Соединение	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
Содержание, % масс.	98,3	0,01- 0,05	0,1-0,2	0,01- 0,03	≤0,0005	≤0,02	≤0,017

Порошок белого цвета, удельный вес 2,65-2,70 (г/см³).

Порошок карбида вольфрама с кобальтом марки ВК-15

Для создания композиционных порошков для микроплазменного напыления использована твердосплавная смесь марки ВК-15 (производитель - ОАО «Кировоградский завод твердых сплавов»). Форма частиц сферическая, внешний вид представлен на рисунке 38. Частицы представляют собой сферические конгломераты, собранные из субмикронных частиц (0,2-4 мкм) карбида вольфрама, соединенные кобальтовой матрицей.

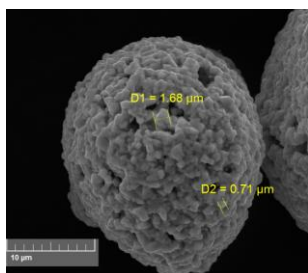


Рисунок 38. Изображение частицы композита ВК-15.

Химический состав порошка определен методом рентгенофлуоресцентного экспресс-анализа (приведен в таблице 5).

Таблица 5 -Содержание компонентов в порошке марки ВК-15

Компонент	WC	Co	C общий/свободный	O	Fe
содержание, %	основа	14,43	5,06/0,045	0,14	0,029

Порошок изготовлен в соответствии с ТУ 48-19-60-78.

Порошок оксида алюминия

В качестве тонкодисперсного упрочнителя при создании композиционных армированных порошков для газотермического напыления

применялся коммерческий порошок электрокорунда белого марки 25А и зернистостью F320 изготовитель ОАО «РУСАЛ Бокситогорск».

Морфология частиц электрокорунда белого марки 25А приведена на рисунке 39. Из рисунка 39 очевидно, что частицы порошка электрокорунда белого марки 25А осколочной формы.

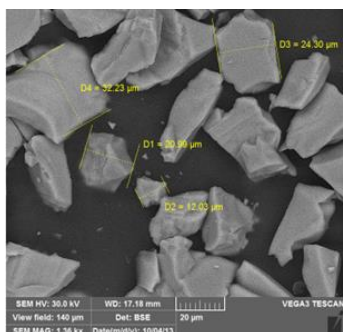


Рисунок 39. Морфология частиц порошка электрокорунда марки 25А.

Гранулометрический состав порошка электрокорунда белого марки 25А представлен на рисунке 40.

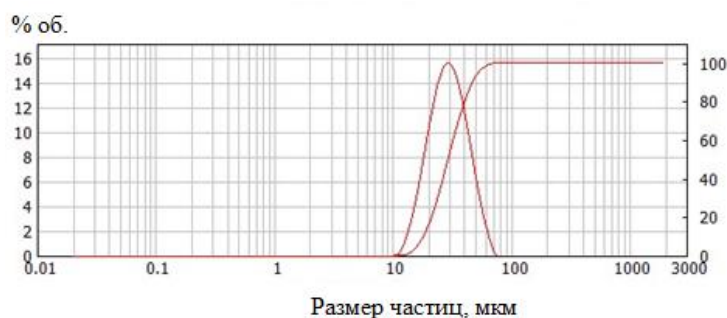


Рисунок 40. Гранулометрический состав порошка электрокорунд белый марки 25А и зернистостью F320.

Средний размер частиц порошка электрокорунд белый марки 25А составляет 31 мкм.

2.3.3 Порошок гидрида титана для плазмохимического синтеза армирующего нанопорошка

Для получения нанопорошка нитрида титана плазмохимическим синтезом в качестве сырья применялся порошок гидрида титана TiH_2 (ТУ 14-1-

2159-77) с размером частиц не более 25 мкм изготовлен в ОАО «Полема», внешний вид порошка представлен на рисунке 41.

Гидрид титана представляет собой серовато-чёрный порошок, получен путем насыщения губчатого титана водородом.

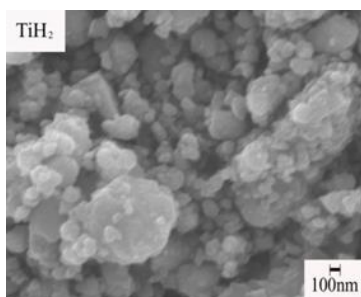


Рисунок 41. Изображение частиц гидрида титана.

Химический состав порошка гидрида титана приведен в таблице 6.

Таблица 6. Химический состав порошка гидрида титана, % масс.

Ti	H	Fe	Ni	Mg	Ca	C	N	Cl _{общ}	Cl _{своб}
		Не более							
основа	не менее 3,5	0,3	0,08	0,08	0,05	0,07	0,08	0,05	0,005

2.3.4 Наноразмерные армирующие компоненты

Нанопорошок оксида алюминия

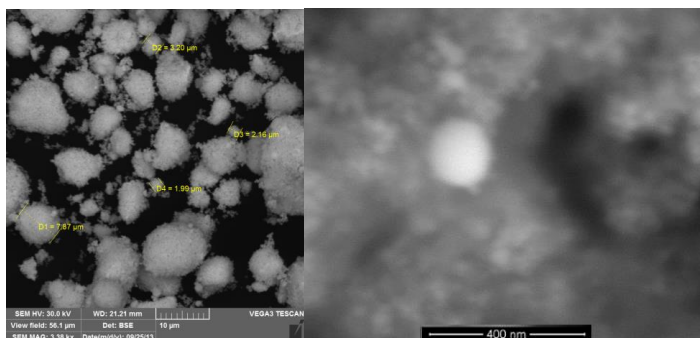
Для создания композиционных порошков в качестве армирующего компонента использовался нанопорошок корунда, полученный методом химического синтеза в ООО «Нанокорунд» (г. Саров) в соответствии с паспортом качества №3/11. Основная масса порошка состоит из частиц размером менее 100 нм.

Нанопорошок карбида вольфрама

Нанопорошок карбида вольфрама (нано-WC) применялся в качестве армирующей компоненты при механосинтезе наноструктурированных порошков систем Fe-Cr-Al/ WC и Ti/ WC.

Нанопорошок карбида вольфрама получен в ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова методом плазмохимического синтеза.

В системе W-C существует два карбида: W_2C - с гексагональной плотно упакованной решеткой и монокарбид WC- с простой гексагональной решеткой (156). Внешний вид кластеров наночастиц карбида вольфрама, полученного плазмохимическим синтезом, представлен на рисунке 42.



а)

б)

Рисунок 42. СЭМ изображение кластеров наночастиц карбида вольфрама а), РЭМ изображение кластера наночастиц при высоком увеличении.

Площадь удельной поверхности нанопорошка карбида вольфрама, измеренная по методу БЭТ, составляет $5,3467 \text{ м}^2/\text{г}$, эквивалентный диаметр частиц равен 72 нм.

Обзорная дифрактограмма порошка состава W-C и результаты качественного рентгенофазового анализа нанопорошка карбида вольфрама приведены на рисунке 43.

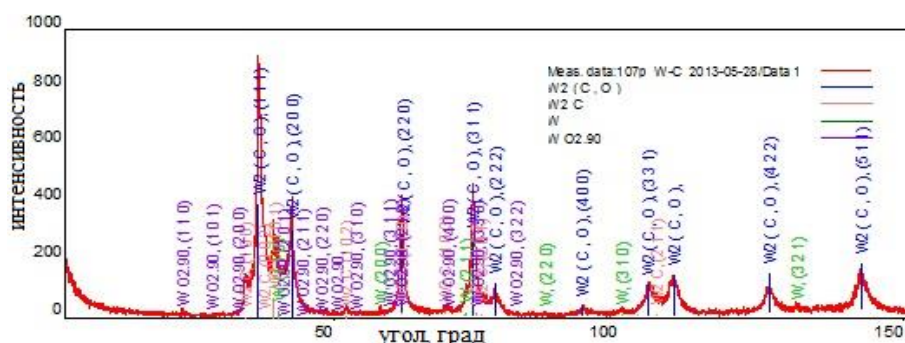


Рисунок 43. Обзорная дифрактограмма порошка состава W-C и результаты качественного рентгенофазового анализа

Нанопорошок карбида вольфрама, полученный плазмохимическим синтезом, содержит фазы оксида вольфрама с формулой $W_2(C,O)$, альфа карбид

вольфрама – W_2C с гексагональной решеткой (периоды решетки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм), вольфрам W и оксид вольфрама $WO_{2,9}$.

Твердость карбида вольфрама соответствует 9 по шкале Мооса, температура плавления 2870 °С, что делает его весьма перспективным в использовании в технологии механосинтеза наноструктурированных порошков для газотермического напыления износостойких покрытий.

Нанопорошок карбонитрида титана

Нанопорошок карбонитрида титана использовался в данной работе при получении армированных и конгломерированных порошков в качестве армирующей компоненты.

Нанопорошок карбонитрида титана получен плазмохимическим синтезом на базе ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова. Чистота полученного таким способом карбонитрида титана составляет 98,0 %. В отличие от нитрида титана в карбонитриде титана часть атомов азота замещена атомами углерода, образуя неограниченные твердые растворы TiN - TiC . Цвет нанопорошка черный, кристаллическая решетка кубическая. Изображение со сканирующего электронного микроскопа представлено на рисунке 44. Плазмохимический порошок характеризуется узким распределением частиц по размерам и отсутствием микронной фракции. Химический состав (% масс.): Соответствует формуле TiC_xNy , где $x=0,05-0,40$; $y=0,90-0,55$. При этом его физико-механические свойства зависят от соотношения атомов углерода и азота.

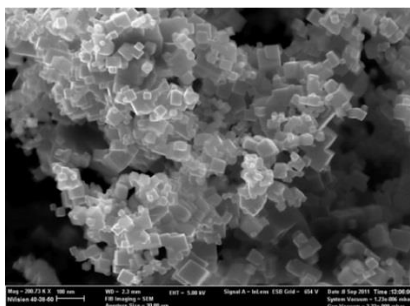


Рисунок 44. Изображение частиц карбонитрида титана.

В области составов, богатых карбидом титана, он имеет более высокую твердость в сравнении с карбидом и нитридом титана. Обзорная дифрактограмма и результаты качественного рентгенофазового анализа нанопорошка карбонитрида титана приведены на рисунке 45. TiCN, используемый в данной работе, содержал 9,7 мас.% азота и 9,5 мас.% углерода. В пробе присутствуют фазы кубического карбонитрида титана с формулами $TiC_{0.2}N_{0.8}$ и Ti_2CN в количестве 33,1% и 54,6 % масс. соответственно и 12,3% Ti_2O_3 .

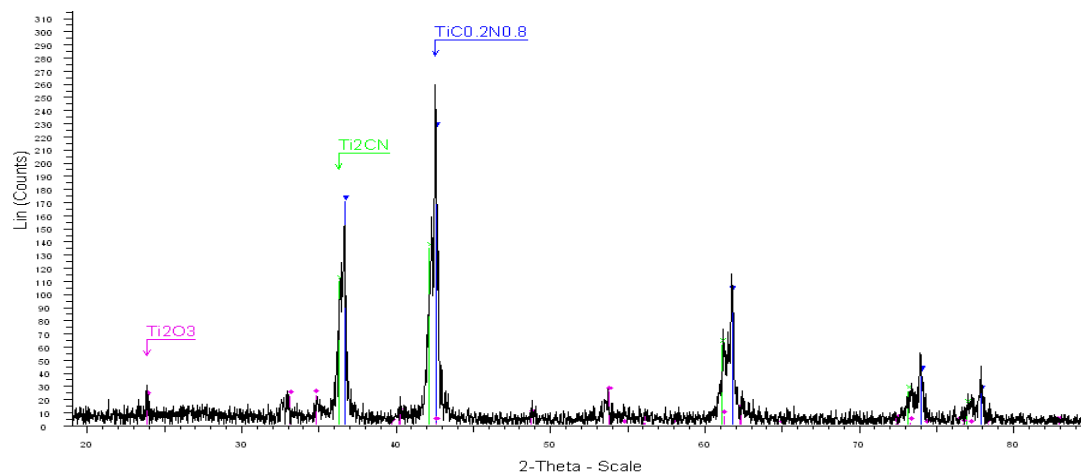


Рисунок 45. Обзорная дифрактограмма и результаты качественного рентгенофазового анализа нанопорошка карбонитрида титана.

Удельная поверхность нанопорошка карбонитрида титана 25,5285 м²/гр. Эквивалентный диаметр частиц карбонитрида титана равен 45 нм.

2.3.5 Рабочие газы

В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа при МПН и транспортирующего газа при ХГДН использовали аргон (ГОСТ 10157). Для получения покрытий ХГДН в качестве транспортирующего газа применялся сжатый воздух под давлением 6 атм, в качестве реакционного- кислород особо

чистый (ГОСТ 949-73). При плазмохимическом синтезе нанопорошка нитрида титана использовали азот повышенной чистоты (ГОСТ 9293-74), с чистотой не менее 99,95 % об.

2.3.6 Шихтовые компоненты для сплава системы никель-хром

Для выплавки опытной партии сплава на основе системы никель-хром использовались никель марки Н2 (ГОСТ 849-97), хром марки Х99Н2 (ГОСТ 5905 - 2004), вольфрам марки ШВЧ (ТУ 48-19-57-91), рений марки Ре-0 (ТУ 48-4-195-87), лигатуры Mn_2Si , $MnSn$, Се-Y-La производитель ТК «Урал-металл» (г. Екатеринбург).

2.3.7 Используемые подложки

Подложка из стали 3.

Подложка из стали 3 использована для осаждения износостойких покрытий. Выбор материала обусловлен тем, что сталь Ст 3 - конструкционная экономичная углеродистая сталь обыкновенного качества, широко используемая в промышленности. Химический состав стали приведен в таблице 7.

Таблица 7. Химический состав стали Ст3 (по ГОСТ 380-2005).

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
0.14- 0.22	0.05- 0.15	0.4- 0.65	До 0.3	До 0.05	До 0.04	До 0.3	До 0.3	До 0.08

Твердость Ст3 составляет 130 НВ.

Подложка из титана марки VT1-0

Практика показывает, что подложка из титана марки VT1-0 (химический состав металла VT1-0 соответствует требованиям ГОСТ – 19807 [157]) весьма перспективна для напыления функционально-градиентных покрытий в связи с высокой прочностью при достаточной пластичности и вязкости, высоким сопротивлением малым пластическим деформациям, хрупкому и усталостному разрушению, широкому применению в машиностроении, приборостроении и инструментальной промышленности.

Подложка из бронзы марки БрАЖНМц9-4-4-1

Бронза марки БрАЖНМц9-4-4-1 (химический состав регламентирован ГОСТ 18175-78 [158]) безоловянная, обрабатываемая давлением обладает высокой прочностью при повышенных температурах, коррозионной-, эрозионной- и кавитационной- стойкостями. Использование данного материала в качестве подложек для напыления обусловлено его широким применением в изготовлении деталей теплообменников, аппаратов химической промышленности, затворных узлов трубопроводной арматуры, арматуры для морской воды и различных антифрикционных деталей, работающих в пресной воде и при воздействии перегретого пара при температуре до 250 °С.

Выводы по Главе 2

Таким образом, во второй главе изучено технологическое оборудование для получения наноструктурированных композиционных порошков, а также перспективные методы напыления, позволяющие формировать композиционные покрытия без температурной деградации наноструктуры напыляемого порошка.

Широко изучена исследовательская и методическая база для определения химического, фазового, фракционного составов исходных матричных, армирующих, композиционных порошков, а также функциональных покрытий, получаемых газотермическим напылением; для исследования микроструктуры, микротвердости, твердости, пористости, модуля упругости, износостойкости, адгезии и коррозионной стойкости покрытий.

Определен и изучен круг матричных и армирующих материалов для создания композиционных наноструктурированных порошков для напыления (основываясь на данные о промышленном применении), выбраны подложки для напыления.

Глава 3. Исследование влияния структуры и химического состава композиционных порошков на свойства покрытий, напыляемых на их основе

В настоящей главе приводятся результаты комплексных исследований, направленных на поэтапное решение следующих вопросов:

-обоснование выбора состава матричных и наноразмерных армирующих компонентов для получения композиционных порошков и технологии получения на их основе функциональных покрытий методами газотермического напыления;

-разработка комплекса технологических операций получения композиционных порошков на основе систем Fe-Cr-Al/ WC, Fe-Cr-Al/ Al₂O₃, Cu-Al-Ni-Fe/ (Al₂O₃+WC).

Разработан способ создания композиционного армированного порошкового материала для нанесения покрытий с использованием установки ХГДН.

В качестве матричного материала, для создания композиционного армированного порошка для газотермического напыления покрытий, выбран порошок фракцией 50-90 мкм системы Fe-Cr-Al, широко используемой, как указывалось в Главе 1, для нанесения защитных покрытий, обладающих высокими значениями коррозионной стойкости и трещиностойкости в широком диапазоне рабочих температур (до 500 °С) и при продолжительных испытаниях (до 2000 часов). Система является весьма перспективной в качестве матричной при механосинтезе композиционного порошка для напыления износостойких покрытий. Порошок системы Fe-Cr-Al выбран в качестве базовой композиции для установления общих закономерностей получения композиционных порошков и покрытий на их основе. В качестве армирующих компонент для системы Fe-Cr-Al были выбраны микронный порошок WC

(микро- WC) фракцией 0,5-5 мкм, нанопорошок WC с размером частиц не более 100 нм (нано- WC) и нанопорошок Al_2O_3 с размером частиц не более 100 нм (нано- Al_2O_3).

В качестве сравнения выбрана другая система- сплав на основе меди, обладающий рядом специфических свойств. Для создания композиционных порошков для напыления на основе бронзового порошка, армированного тонкодисперсным и наноразмерным наполнителями, в качестве матричного материала был выбран порошок бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, распыленный газом. Как описывалось в Главе 1, покрытия, получаемые плазменным напылением данного порошка, обладают высокими антифрикционными свойствами, сопротивлению абразивному изнашиванию, эрозионной и кавитационной устойчивостью при низких и повышенных температурах, высокой прочностью сцепления покрытий, быстрой прирабатываемостью покрытия. В качестве армирующих компонент для создания композиционного порошка на основе бронзы были выбраны микронный порошок оксида алюминия - электрокорунд белый марки 25А, зернистостью F360 и нанопорошок карбида вольфрама, полученный на установке плазмохимического синтеза в ИМЕТ РАН (Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова), с размером частиц не более 100 нм.

3.1 Исследование процесса создания композиционных порошков на основе матрицы из сплава системы Fe-Cr-Al

Процесс создания композиционных порошков происходит в два этапа:
-создание и гомогенизация смеси матричного и армирующего компонент;

-механосинтез, в процессе которого формируются композиционные порошки, представляющие собой единую механическую систему матричного порошка и армирующего компонента.

Соотношение компонентов в смесях представлено в таблице 8.

Таблица 8. Шихтовые составы смесей для создания композиционных порошков методом высокоскоростного механосинтеза

№ п/п	Матричный материал	Армирующий материал	Содержание армирующей компоненты, % (об.)
1	Fe-Cr-Al	микро-WC	20
2	Fe-Cr-Al	нано-WC	20
3	Fe-Cr-Al	нано- Al ₂ O ₃	20

Процесс механосинтеза проводится в высокоэнергетической истирательной установке в течение 6 мин при скоростях вращения 1400-2000 об/ мин.

При этом матричные частицы подвергаются пластической деформации, что придает им форму, близкую к сферической. Характерный вид частиц композиционных порошков, полученных из смесей 1-3 (таблица 8) приведен на рисунке 46 а-в соответственно.

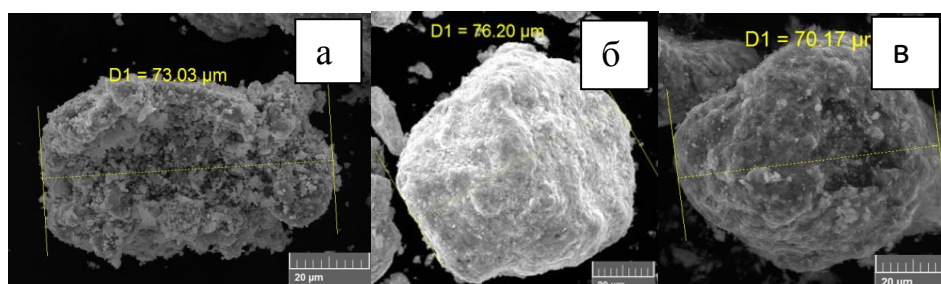


Рисунок 46. Изображение частиц композиционных порошков, полученных на основе смесей 1-3 из таблицы 8, а- частица композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ микро-WC; б- частица композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-WC; в- частица композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано- Al₂O₃.

В процессе высокоскоростного механосинтеза армирующие субмикро- и наночастицы под давлением коаксиально установленных рабочих органов (чашек) соударяются с матричными частицами микронного размера и частично (на глубину от 1/3 до 1/2 своего диаметра) внедряются в них. При этом

происходит переход энергии движения частиц в энергию образования химических связей между этими двумя материалами, что обеспечивает сохранение прочного сцепления между матрицей и армирующими компонентами при дальнейшем использовании порошка.

Композиционные порошки, полученные высокоскоростным механосинтезом имеют поверхностно-армированную конфигурацию. Анализ изображения показывает, что частицы поверхностно-армированных порошков имеют иррегулярную форму, близкую к сферической, без острых углов. В процессе атриторной обработки порошковой смеси №1 произошло разрушение композита ВК-15 на субмикронные составляющие, которые внедрились в поверхность частиц матричного порошка. Поверхность композиционных порошков, полученных из смесей 2-3, представляет из себя наночастицы WC и Al₂O₃, внедренные в матричный порошок. Фрагменты поверхностей композиционных порошков систем 1-3 таблица 8 представлены на рисунке 47 а-в соответственно.

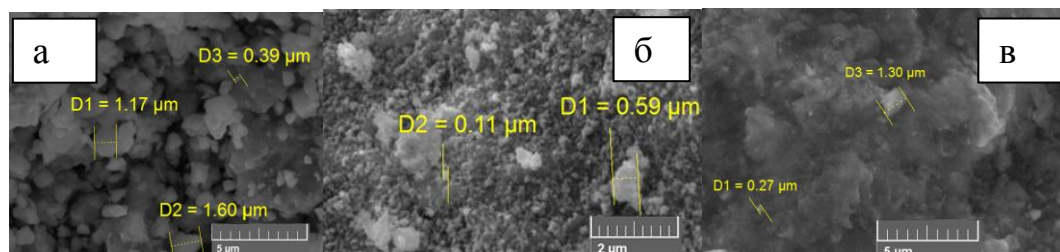


Рисунок 47. Фрагменты поверхностей частиц композиционных порошков, полученных на основе смесей таблицы 8, а- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ микро-WC; б- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-WC; в- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано- Al₂O₃.

Установлено, что при механосинтезе композиционных порошковых материалов различных классов изменяется их дисперсность. Характер изменения размера частиц определяется методом лазерной дифрактометрии. Результаты исследования фракционного состава приведены в таблице 9. В процессе механосинтеза произошло незначительное изменение гранулометрического состава композиционного порошка в сторону уменьшения среднего диаметра частиц композиционного порошка по

сравнению со средним диаметром матричного порошка, вероятно за счет пластической деформацией матричного материала.

Таблица 9. Размер частиц и значения среднего объемного диаметра частиц композиционных порошков, полученных и смесей 1-3 таблицы 8

№ смеси	Распределение по размерам			Средний диаметр, мкм
	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)	
1	9,996 мкм	32,279 мкм	78,623 мкм	67,529
2	5,623 мкм	23,518 мкм	72,666 мкм	58,631
3	7,922 мкм	21,580 мкм	66,903 мкм	53,087

Типичное для композиционного поверхностно-армированного порошка распределение частиц по размерам представлено на рисунке 48.

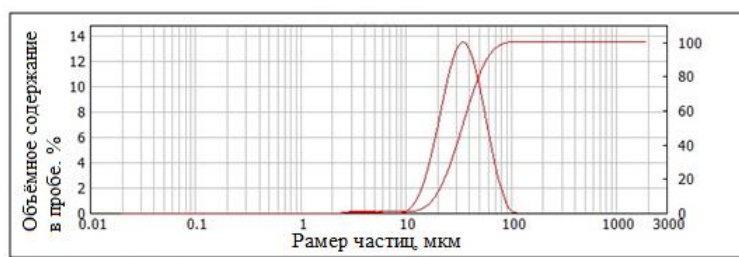


Рисунок 48. Типичное распределение частиц по размерам для композиционного поверхностно-армированного порошка (смесь №2).

Полученные механосинтезом композиционные порошки имеют узкий фракционный состав, близкий к нормальному распределению и удовлетворяющий требованиям, предъявляемым специфическим условиям микроплазменного напыления.

3.2 Исследование процесса микроплазменного напыления покрытий на основе композиционных поверхностно-армированных порошков системы Fe-Cr-Al и свойств полученных покрытий

В качестве эффективного способа нанесения износостойкого покрытия был обоснованно выбран МПН, который реализуется на установке УГНП - 2/2270 (см. Главу 1). В качестве подложки для напыления применялась Ст3.

Композиционные порошки, полученные высокоскоростным механосинтезом, соответствуют требованиям по фракционному составу и пригодны к напылению непосредственно после синтеза. После атриторной обработки производится предварительная сушка композиционных порошков в сушильном шкафу в течение 30 минут при температуре 100 °С для повышения сыпучести порошков и обеспечения равномерного расхода и непрерывной подачи в газоразрядную камеру микроплазмотрона. Для получения базы сравнения предварительно было проведено напыление традиционного порошка марки Fe-Cr-Al фракцией 50-90 мкм.

Экспериментально установленные рабочие параметры процессов напыления композиционных и традиционных порошков приведены в таблице 10.

Таблица 10. Параметры процессов напыления покрытий на основе композиционных поверхностно-армированных и традиционного порошков

№ п/п	Напыляемый материал	Рабочий ток, А	Расход плазмы образующего газа, л/мин	Расход транспортирующего газа, л/мин	Расстояние от среза плазмотрона до подложки, см	Скорость сканирования, мм/сек
1	Композиционный порошок системы Fe-Cr-Al/ микро-WC	40,8	2,8	1,9	5,5	10
2	Композиционный порошок системы Fe-Cr-Al/ нано-WC	40,8	2,8	1,9	5,5	10
3	Композиционный порошок системы Fe-Cr-Al/ нано- Al ₂ O ₃	40,8	2,8	1,9	5,5	10
4	Традиционный порошок системы Fe-Cr-Al	40,5	2,8	1,9	7	10

Установлено, что для напыления композиционных порошков пригоден режим напыления, характерный для напыления традиционного порошка системы Fe-Cr-Al. Введение тугоплавких карбида вольфрама и оксида

алюминия не повлияли на энергетические параметры напыления, что в свою очередь не приведет к удорожанию процесса при замене традиционных материалов композиционными порошками.

Микроструктура напыленных покрытий исследовалась методами оптической, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. Микроструктура покрытий, полученных из материалов 1-4 в соответствии с режимами таблицы 10, представлена на рисунке 49 а-г.

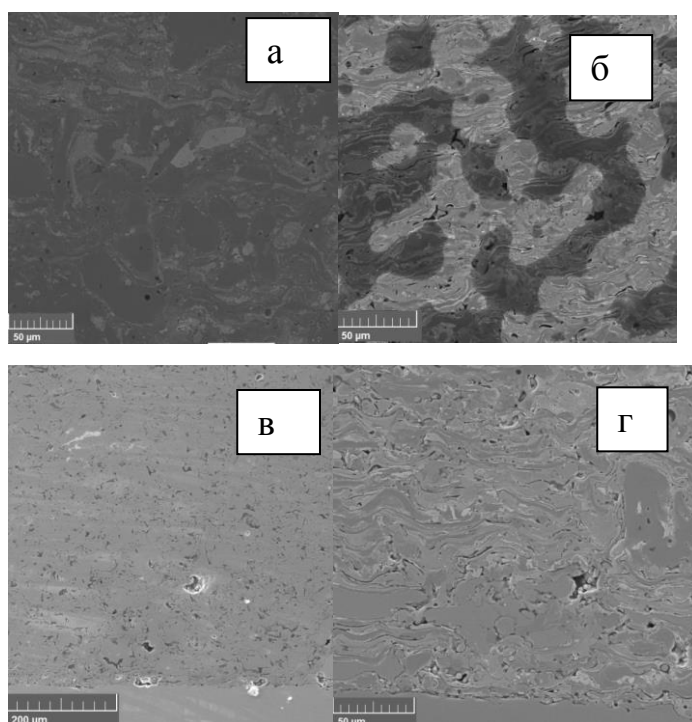


Рисунок 49. Микроструктура покрытий, полученных из материалов 1-4 в соответствии с режимами таблицы 10, а- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ микро-WC; б- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-WC; в- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-Al₂O₃; г-микроструктура покрытия из традиционного порошка системы Fe-Cr-Al.

Микроструктура покрытий из композиционных порошков отличается большей однородностью, визуально меньшая пористость. При более подробном изучении микрошлифов этих покрытий обнаруживаются субмикронные и наноразмерные включения, равномерно распределенные по поперечному сечению покрытия. Наноструктура покрытий, полученных напылением композиционных порошков, представлена на рисунке 50 а-в. Покрытия, полученные напылением композиционных порошков, характеризует наличие

зон с равномерным распределением субмикронных и наноразмерных компонент. Это говорит о щадящем режиме микроплазменного напыления, который при дистанции напыления 5,5 см позволяет сохранить наноструктуру, созданную на этапе синтеза поверхностно-армированных порошков, до подложки без расплавления и деградации наноструктуры.

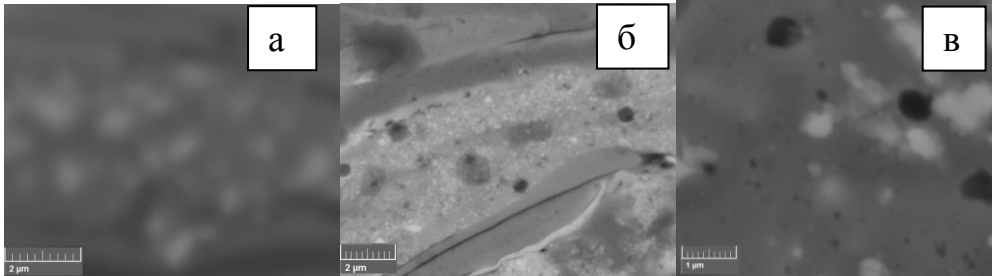


Рисунок 50. Наноструктура покрытий, полученных напылением композиционных порошков, а- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ микро-WC; б- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-WC; в- композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано- Al₂O₃.

Результаты исследования пористости покрытий на оптическом микроскопе Leica DM-2500, полученных из материалов 1-4 в соответствии с режимами таблицы 10, представлена на рисунке 51 а-г.

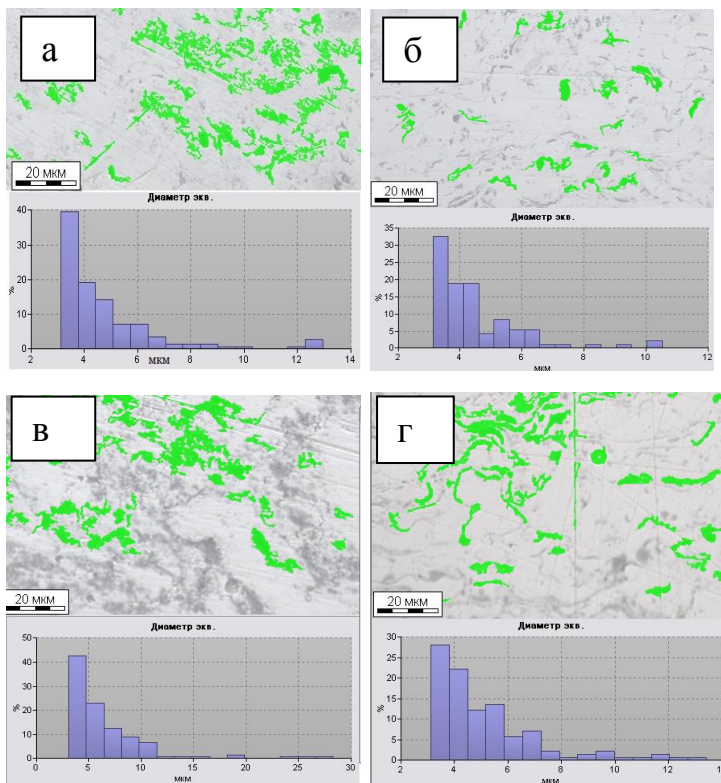


Рисунок 51. Оптические изображения микроструктуры покрытий, полученных напылением материалов 1-4 в соответствии с режимами таблицы 10 совмещенные с

гистограммами распределения пор по размерам; а- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ микро-WC; б- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-WC; в- микроструктура покрытия из композиционного порошка системы Fe-Cr-Al/ нано-Al₂O₃; г-микроструктура покрытия из традиционного порошка системы Fe-Cr-Al.

Поры в покрытиях отмечены зеленым цветом. Более темные поля на рисунке 51 а-в соответствуют областям скопления армирующих частиц. Расчет количественного значения пористости проводился в автоматическом режиме по соотношению сумм площадей пор к площади сплошного покрытия.

Характерное изображение трехмерной реконструкции области исследования поперечного шлифа покрытия, полученного напылением композиционного порошка, приведено на рисунке 52.

Результаты определения пористости покрытий приведены в сводной таблице результатов 11.

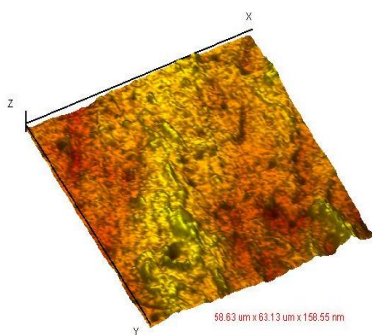


Рисунок 52. 3D реконструкция поверхности поперечного шлифа покрытия системы FeCrAl/нано Al₂O₃.

Размер области, приведенной на рисунке 59, 58,63*6,13 мкм; перепад рельефа, обусловленный градиентом твердости, 158,55 нм. Области скопления нанопорошка корунда, закрепленного в матрице, соответствуют областям с более высокой твердостью, и на трехмерном изображении идентифицируются более светлым оттенком. При проведении наноиндентирования, эти области по-разному реагируют на нагружение. Пример независимого исследования областей матричного материала и скопления армирующей компоненты приведен на рисунке 53.

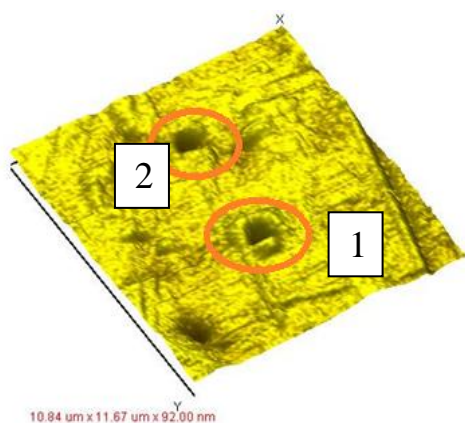


Рисунок 53. Область исследования микротвердости (размер области 10,84*11,67 мкм): индент в зоне скопления армирующих наночастиц-1; индент в зоне матричного материала-2.

Характер отпечатков индентора после измерения микротвердости различается: индент в области матричного материала более четко повторяет форму индентора, по периметру присутствуют навалы- матричный материал покрытия, подвергшийся пластическому деформированию и вытесненный индентором на поверхность, периметр отпечатка в области скопления армирующих наночастиц напротив, имеет менее чёткие границы и плохо сформированные навалы, это объясняется большей твердостью, соответственно большим сопротивлением внедрению индентора.

Результаты представленных выше испытаний показаны в таблице 11.

Таблица 11. Сводная таблица результатов исследований покрытий

Материал покрытия	Микротвердость, ГПа		Пористость покрытия, %	Твердость покрытия, НВ	Адгезия, МПа	Весовой износ, мг	Скорость коррозии, мм/год
	матричная фаза	армирующая фаза					
Fe-Cr-Al	1,14	-	8,9	162	60	165	0,05
Fe-Cr-Al/ микро-WC	1,14	8,25	7,7	446	55	110	0,10
Fe-Cr-Al/ нано-WC	1,14	7,07	4,3	509	58	95	0,08
Fe-Cr-Al/ нано-Al ₂ O ₃	1,14	4,19	6	343	57	113	0,06

По результатам проведенных исследований, очевидно, что покрытия, получаемые напылением композиционных порошков, имеют меньшую пористость, более высокую твердость и износостойкость, при высокой адгезии [136]. Механизм упрочнения как композиционных порошков, полученных механосинтезом, так и композиционных покрытий, напыляемых на их основе можно охарактеризовать, как дисперсионный. В процессе механосинтеза образуются поля механически связанных с матрицей твердых наночастиц, после напыления они формируют трехмерную армирующую конструкцию в покрытии, за счет чего повышается интегральная твердость.

Вероятнее всего, при использовании микронного порошка ВК-15, при механосинтезе происходит его разрушение на субмикронные составляющие, а механизм формирования композиционного порошка сводится к частичному внедрению этих составляющих в матричный порошок, аналогичный механизму армирования наночастицами, к тому же, как показывают исследования, распределение наночастиц в поперечном шлифе покрытий более равномерно, чем распределение субмикронных, следовательно применение наноразмерных армирующих частиц целесообразно в процессе механосинтеза. Наиболее эффективным является введение наноWC, как армирующего компонента. Полученные данные показывают, что использование композиционного порошка, армированного наноWC, позволяет снизить пористость в 2 раза, повысить твердость в 4,5 раза и значительно уменьшить весовой износ по сравнению с покрытием из Fe-Cr-Al. Таким образом напыление покрытий на основе композиционных порошков системы Fe-Cr-Al/наноWC на подложку из Ст3 повышают твердость поверхностных слоёв изделия с 130 HV до 509 HV. Оценка коррозионной стойкости покрытий по потере массы и глубинному показателю показала, что все покрытия относятся к группе стойкости III Стойкие (по десятибалльной шкале ГОСТ 5272-50). Для создания более стойких к коррозионным средам покрытий, перспективно опробовать матричные

порошки на основе сплавов алюминия, титана, бронзы и других коррозионностойких сплавов.

Исследования микроструктуры, полей распределения модуля упругости, а также микротвердости показали, что в покрытии, получаемом из композиционного порошкового материала системы Fe-Cr-Al/ наноWC, присутствуют зоны с различными свойствами, по которым можно идентифицировать матричный материал и зоны скопления армирующих включений, что армирующие включения имеют микротвердость в 6 раз выше, чем матричная структура, и составляет 7,07 ГПа. Результаты исследований, представленные в настоящей части главы, были доложены на Международной научной конференции «Плазменные технологии исследования, модификации и получения материалов различной физической природы», проводимой в г. Казань в 2012г., выступление отмечено премией фонда академика И.В. Горынина в 2013г. за «Лучший научный доклад, представленный на международной конференции».

3.3 Создание композиционных порошков для напыления на основе бронзового порошка, армированного тонкодисперсным и наноразмерным наполнителями

Полученные результаты на основе системы Fe-Cr-Al являются базовыми данными. Для установления общих закономерностей проведена серия экспериментов по созданию композиционных порошков на основе другого пластичного материала- бронзового сплава марки БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5, применяемого для нанесения покрытий, устойчивых против механического износа трением и весьма стойких к коррозии.

Экспериментально установлено, что при газодинамическом напылении на подложку из БрАЖНМц 9-4-4-2 чистого порошка марки БрАЖНМц 8,5-1,5-

5-1,5 с использованием установки Димет 403 на режиме 5 (параметры режимов приведены на рисунке 17) с максимальной скоростью гетерофазного потока (скорость потока в интервале от 600 до 800 м/с) не происходит образования покрытия. Был проведен микрорентгеноспектральный анализ поперечного среза частиц порошка марки БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 (рисунок 54 а), который (0,5 мкм) показал существенное содержание кислорода в поверхностном слое частицы (точка 1 и 2) порошка марки БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 и отсутствие кислорода (область 3) в объеме частицы (таблица 12).

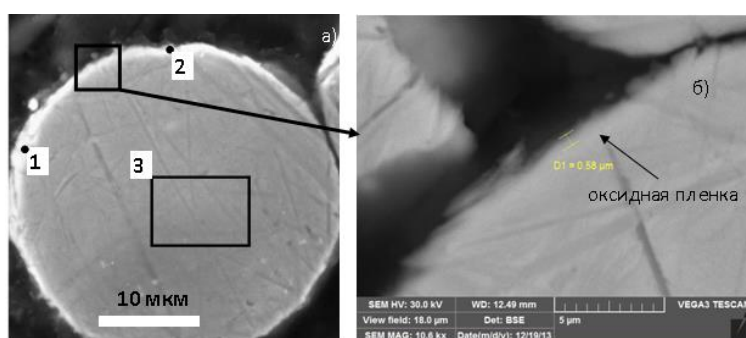


Рисунок 54. Микрофотография поперечного среза частицы а) и оксидной плёнки б) порошка марки БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5.

Оксидная пленка меди толщиной около 0,5 мкм (рисунок 54 б), разрушения которой не происходит даже при максимальных скоростных режимах процесса газодинамического напыления, препятствует образованию покрытия.

Таблица 12. Результаты микрорентгеноспектрального анализа частицы порошка марки БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5

№ точки или области	Химический состав, % _{масс.}										
	O	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu
Точка 1	17,56	0,19	8,76	7,48	0,56	0,52	0,3	0,85	0,97	3,38	59,42
Точка 2	16,13	3,03	9,53	4,31	0,25	0,22	0,33	0,97	0,83	3,53	60,88
Область 3			8,77	0,34				1,35	1,51	5,16	82,87

Для разрушения оксидной плёнки были проведены эксперименты по ХГДН механических смесей порошка БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 с порошком электрокорунда белого марки 25А (составы представлены в таблице 13). При

этом предполагается, что оксид алюминия будет выполнять функцию абразивного материала для удаления оксидной пленки прямо в процессе напыления.

Таблица 13. Состав механических смесей порошка марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 с порошком электрокорунда белого марки 25А

№ механической смеси	Состав компонентов механической смеси, %масс.	
	Порошок марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5	Электрокорунд белый марки 25А
1	90	10
2	85	15
3	80	20

Эксперименты показали, что при ХГДН (режим 5) механических смесей с абразивным компонентом происходит разрушение поверхностной оксидной плёнки, что приводит к образованию качественного покрытия.

Для контрольных исследований микротвердости бронзового покрытия произведено микроплазменное напыление чистого порошка марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5. Микроструктура покрытия приведена на рисунке 55.

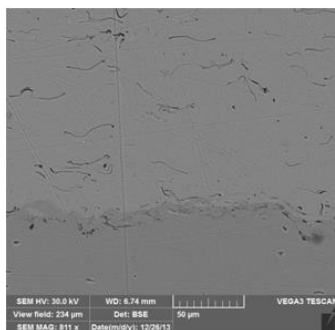


Рисунок 55. Микроструктура покрытия, полученного микроплазменным МПН порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5.

Покрытие, полученное МПН порошка БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, однородное с продолговатыми порами. Микротвердость покрытия на основе чистой бронзы приведена в сводной таблице 14.

Методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что структура покрытия (рисунок 56), полученного ГДН механической смеси №2 (из таблицы 13), представляет собой матрицу из бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 с включениями частиц белого электрокорунда марки 25А.

Аналогичная структура и для покрытий, полученных ГДН механических смесей №1 и №3.

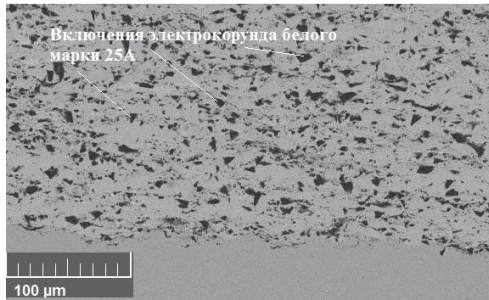


Рисунок 56. Микроструктура покрытия, полученного газодинамическим напылением механической смеси №2 (состав 15%_{масс.} порошка электрокорунда белого 25 А и 85%_{масс.} порошка марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5).

Определение включений электрокорунда белого марки 25А в матрице покрытий, полученных ХГДН механических смесей №1-3 (таблица 13), проводился металлографическим методом с помощью программы Clemex Vision PE по анализу изображений, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN. На рисунке 57 а-в представлены гранулометрические составы включений оксида алюминия в покрытиях, полученных ГДН механических смесей №1-3.

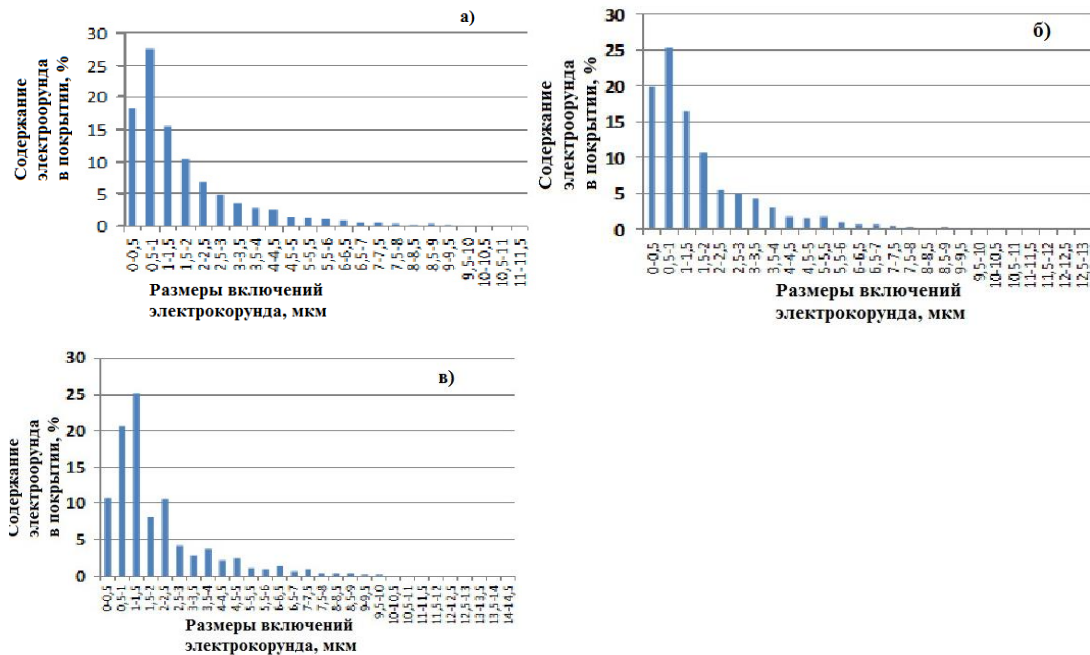


Рисунок 57. Гранулометрический состав включений Al_2O_3 в покрытиях, полученных ГДН смесей таблицы 13: а)- смеси №1, б)-смеси №2, в)-смеси №3.

В таблице 14 приведены сводные данные по содержанию электрокорунда в покрытиях, полученных напылением смесей из таблицы 13, а также размер включений и твердость покрытий.

Таблица 14. Размер включений оксида алюминия в покрытии, их содержание в покрытии и твердость покрытий, полученных ГДН (температурный режим 5) механических смесей №1-3

№ механической смеси	Минимальный размер включений, мкм	Максимальный размер включений, мкм	Средний размер включений, мкм	Содержание включений в покрытии, %	Твердость, HV5
1	0,3	15,4	1,68	10,2	419
2	0,5	17,8	2,08	13,8	442
3	0,4	21,3	2,18	15,5	449

Из таблицы 14 очевидно, что средний размер включений составляют около 2 мкм для всех покрытий и с увеличением содержания включений оксида алюминия в покрытии с 10,2 до 15,5 % происходит незначительное увеличение твердости с 419 до 449 HV5. Для сравнения- микротвердость частиц порошка бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 составляет 332 ± 30 HV_{0,01} (рисунок 58).

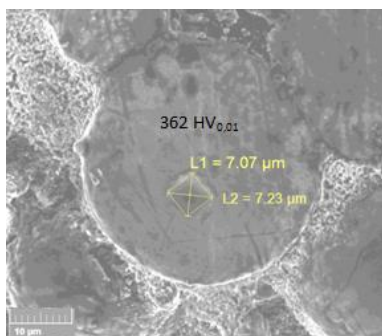


Рисунок 58. Поперечный срез частицы порошка бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 с индентом после измерения микротвердости.

Для получения композиционного порошка на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, армированного наноразмерными частицам карбида вольфрама, использовались механические смеси, состав которых представлен в таблице 15.

Экспериментально установлено, что высокоскоростной механосинтез необходимо проводить в течение 30 мин, при скоростях вращения 1400-2000 об/ мин, иначе не происходит образования композиционных частиц.

Таблица 15. Состав компонентов механических смесей для композиционных порошков на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5

№ механической смеси	Состав компонентов механической смеси, %масс.		
	Порошок марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5	Электрокорунд белый марки 25А	Нанопорошок карбида вольфрама
4	63,75	11,25	25
5	42,5	7,5	50
6	21,25	3,75	75

Микрорентгеноспектральным анализом было установлено, что структура композиционного порошка (рисунок 59), полученного в результате обработки в истирателе ИВЧ-3 механической смеси №4 (таблица 15), представляет собой матрицу из бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, объемно-упрочненную частицами белого электрокорунда марки 25А и, в основном, наноразмерными частицами карбида вольфрама.

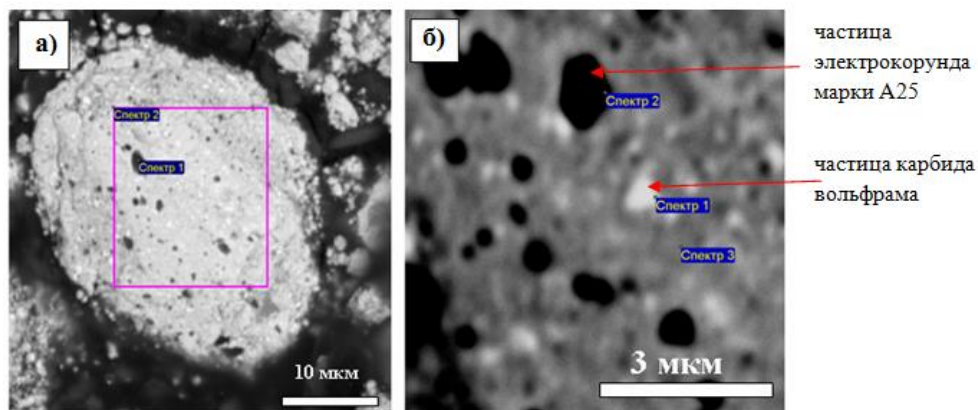


Рисунок 59. Изображение поперечного среза частицы а) композиционного порошка на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, объемно-упрочненной частицами электрокорунда и наноразмерного карбида вольфрама, б) - увеличенный фрагмент композиционной частицы.

Аналогичная структура обнаружена для композиционных порошков, полученных при обработке в истирателе ИВЧ-3 механических смесей №5 и №6. Кроме того, стоит отметить, что после обработки у композиционных порошков

отсутствует оксидная пленка и процесс их напыления можно проводить без добавления электрокорунда марки 25А.

ХГДН (температурный режим 5) композиционных порошков на основе бронзы БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5 объемно-упрочненного электрокорундом и наноразмерным карбидом вольфрама, получены покрытия, типичная микроструктура которых представлена на рисунке 60, а результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытия в таблице 16.

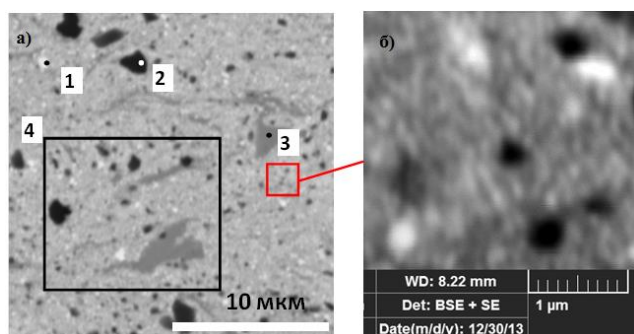


Рисунок 60. Микроструктура покрытия а) на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, объемно-упрочненной частицами электрокорунда и наноразмерного карбида вольфрама, полученной при обработке механической смеси №4, б) увеличенный фрагмент покрытия

Из рисунка 60 видно, что микроструктура покрытия в основном представляет собой матрицу из бронзы с включениями микронного размера частиц электрокорунда (точка 2) и наноразмерных частиц карбида вольфрама (точка 1), кроме этого в покрытии присутствуют области (точка 3) чистой бронзы без керамических включений. Компоненты были идентифицированы на основании данных микрорентгеноспектрального анализа (таблица 16).

Таблица 16. Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытия, полученного ХГДН композиционного порошка

№ точки или области	Химический состав, % _{масс.}						
	O	Al	Mn	Fe	Ni	Cu	W
Точка 1	-	0.25	0.48	0.30	0.41	5.50	93.07
Точка 2	35.39	32.99	0.19	0.56	0.75	18.42	11.71
Точка 3	-	8.59	1.09	1.36	4.64	83.26	1.06
Область 4	-	6.47	0.43	0.88	2.26	36.32	53.65

Результаты качественного и полуколичественного фазового анализа, а также твердость покрытий на основе бронзы марки БрАЖНМц 8-1.5-5-1.5, полученных МПН и ХГДН, представлены в таблице 17.

Таблица 17. Результаты качественного и полуколичественного фазового анализа, а также твердости покрытий на основе бронзы марки БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5, полученные микроплазменным и газодинамическим напылением

Порошковый материал для напыления покрытий	Метод напыления	Количество фаз, % _{масс.}						Твёрдость, HV ₅	Пористость, %
		Cu	AlCu ₃	Al ₄ Cu ₉	Карбид Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	WC		
БрАЖНМц 8.5-1.5-5-1.5	МПН	8,6	75,0	16,4	-	-	-	219	7,2
Механическая смесь №1	ХГДН	22,7	45,6	-	20,3	11,4	-	419	4,9
Механическая смесь №2	ХГДН	26,0	28,9	-	32,1	13,0	-	442	4,5
Механическая смесь №3	ХГДН	28,6	22,8	-	26,3	22,3	-	449	4,1
Композиционный порошок, полученный при обработке механической смеси №4	ХГДН	19,3	-	51,4	-	9,2	20,1	501	2,1
Композиционный порошок, полученный при обработке механической смеси №5	ХГДН	8,5	-	71,8	-	4,8	14,9	602	1,8
Композиционный порошок, полученный при обработке механической смеси №6	ХГДН	15,4	-	68,7	-	1,9	14,0	570	2,3

Построить однозначную зависимость твёрдости от содержания наноразмерного карбида вольфрама для покрытий системы «БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 – наноразмерный карбид вольфрама» затруднительно, поскольку в

покрытиях этой системы содержится, кроме чистой меди, интерметаллид Al_4Cu_9 , твердость которого около $720 HV_{0.01}$ [159].

Наибольшая твердость $602 HV$ соответствует покрытию системы «БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5/(электрокорунд+ наноразмерный карбид вольфрама)», в котором наибольшее содержание интерметаллида $71,8\%$ и наименьшее содержание меди $8,5\%$, а также с содержанием наноразмерного карбида вольфрама $14,9\%$. Совместное введение наноразмерного и тонкодисперсного компонентов позволяет снизить пористость покрытия до уровня $1,8\%$.

Изучение механизма достижения высокой твердости покрытий за счет использования композиционных порошковых материалов с матрицей из бронзы объемно-армированных тонкодисперсным электрокорундом и наноразмерными частицами карбида вольфрама позволило сформулировать основные условия и последовательность формирования композиционных порошков данной конфигурации.

Получение композиционного армированного порошкового материала для нанесения покрытий включает в себя смешивание матричного порошка бронзы и армирующего тонкодисперсного и нанопорошка. Для формирования прочных механических связей между этими компонентами проводят механосинтез. Перед смешиванием порошков дополнительно вводят тонкодисперсный порошок оксидов в количестве $5-10\%$ масс. с размером частиц $20-40$ мкм, при этом размер частиц матричного порошка выбирают из соотношения

$$D_1 = (0,5-1,0) D_2, \quad (5)$$

где D_1 - размер частиц матричного порошка,

D_2 - размер частиц тонкодисперсного порошка.

Армирующий нанопорошок вводят в количестве 50% к массе матричного и тонкодисперсного порошка, а механическую обработку проводят в высокоэнергетической истирательной установке в течение 30 минут при скоростях вращения $1400-2000$ об/ мин. Введение тонкодисперсного порошка

оксидов алюминия, кремния или титана в количестве 5-10 масс. % с размером частиц 20-40 мкм позволяет при заявленных скоростях формировать плотные армированные частицы, имеющие твердое ядро, состоящее из прочно связанных матричного и равномерно распределенного в нем тонкодисперсного армирующего наполнителя.

Установлено, что при использовании матричного и армирующего компонентов другого фракционного состава не удастся получить воспроизводимые результаты, так как при использовании более крупных порошковых материалов невозможно выйти на достаточно энергоэффективный рабочий режим истирательной установки, в связи с чем невозможно получить плотные беспористые ядра, являющиеся основой для армированного порошкового материала. Использование более мелких порошковых материалов также не позволяет получить необходимую структуру порошкового материала (представленную на рисунке 61), так как не формируется твердое ядро, армированное наноразмерным упрочнителем, а происходит равномерное распределение порошковых компонентов друг в друге с образованием пористого порошкового материала, непригодного для формирования защитных покрытий способом сверхзвукового холодного газодинамического напыления.

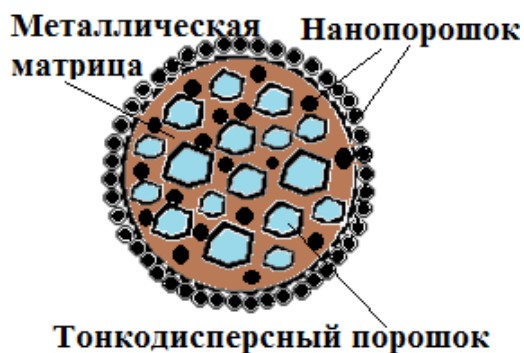


Рисунок 61. Схематическая структура получаемого армированного материала.

Частицы имеют сфероидальную форму, ядро, состоящее из матричного материала и равномерно распределенного в нем тонкодисперсного и наноразмерного армирующих компонентов, поверхностно армированное наноразмерным твердым порошком.

Тонкодисперсный армирующий материал добавляется в количестве 5-10% (масс.). При добавлении материала менее 5% не достигается необходимого значения твердости напыляемого покрытия, при добавлении более 10% не обеспечивается прочная механическая связь между частицами матричного и армирующего компонента, что приводит к охрупчиванию напыляемого покрытия.

Соотношение размеров матричного и армирующего компонентов микронного диапазона должны находиться в пределах, описываемых соотношением (5).

Установлено, что только такое соотношение может обеспечить образование прочных механических связей внедрения между матричным и армирующим тонкодисперсным материалом, а, следовательно, объёмно армированного ядра порошкового материала. Практика показывает, что при изменении соотношения размеров частиц в сторону увеличения размеров матричного порошка (в частности уже при соотношении $D_1 = 1,1 D_2$) наблюдается заметное уменьшение твердости покрытия, напыляемого на основе получаемого порошкового материала, связанное с низкой степенью объёмного армирования и появлением зон диаметром порядка 50 мкм с пониженной микротвёрдостью, что уменьшает интегральную твёрдость покрытия, напыляемого на основе армированного материала. При изменении соотношения размеров частиц в сторону уменьшения размеров матричного порошка (в частности уже при соотношении $D_1 = 0,4 D_2$) не происходит прочного механического скрепления армирующего материала матричным, что не позволяет сформировать объёмно армированное ядро порошкового материала.

Нанопорошок добавляется в количестве 50% масс. При добавлении меньшего количества степень поверхностного армирования не достигает 100%, что не позволяет получить высоких механических характеристик в покрытии, напыляемом на основе армированного порошка. При добавлении большего количества нанопорошка появляются свободные агломераты нанопорошков,

несвязанных с матрицей. При напылении такого материала повышается пористость и уменьшается твердость покрытия.

Выводы по Главе 3

В результате исследования специфических особенностей процесса механосинтеза композиционных наноструктурированных порошков определены необходимые условия формирования прочных связей между матричным и армирующим компонентами. На примере матричного порошка системы Fe-Cr-Al показано преимущество введения наноразмерной упрочняющей фазы перед введением тонкодисперсной в композиционный порошок для напыления с целью максимального повышения твердости и износостойкости покрытия, формируемого на основе получаемого материала. Таким образом напыление покрытий на основе композиционных порошков системы Fe-Cr-Al/наноWC на подложку из Ст3 повышает твердость поверхностных слоёв изделия с 130 HV до 509 HV и снижает износ в 1,7 раза по сравнению с покрытием на основе чистого Fe-Cr-Al.

Комплексное исследование процесса создания износостойких наноструктурированных покрытий на основе матрицы Fe-Cr-Al с использованием микроплазменной технологии проводились в рамках Договора №3/314940 на выполнение опытно-технологических работ от 13 сентября 2011г. между ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и ФГУП «ЦНИИ ЧЕРМЕТ им.И.П. Бардина».

Установлено, что для получения защитных коррозионностойких покрытий с повышенной твердостью необходимо применять в качестве матричного материала порошки более коррозионностойких пластичных металлов и сплавов. Проведены комплексные исследования по созданию композиционных наноструктурированных порошков на основе матричного

материала сплава БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5/(электрокорунд + наноразмерный карбид вольфрама). Совместное введение наноразмерного и тонкодисперсного компонентов позволяет снизить пористость покрытия до уровня 1,8% с одновременным повышением твердости до 602 HV. Определены оптимальные соотношения размеров матричного и армирующих компонентов, позволяющие с помощью механосинтеза получать композиционные наноструктурированные порошки для газотермического напыления сфероидальной формы, с ядром, состоящим из матричного материала и равномерно распределенного в нем тонкодисперсного армирующего компонента, поверхностно армированным наноразмерным твердым порошком.

Комплексное исследование процесса создания композиционного армированного порошкового материала для нанесения покрытий с использованием установки ХГДН проводилось в рамках государственного контракта №13411.1007499.09.045 от 29 марта 2013г. с Министерством промышленности и торговли Российской Федерации. Разработанный «Способ получения композиционного армированного порошкового материала» [146] выступал целевым индикатором выполнения указанной опытно-конструкторской работы.

Таким образом, на базовых системах в качестве матричных материалов Fe-Cr-Al и БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 отработаны технологии получения с использованием механосинтеза композиционных порошков, перспективных для газотермического напыления.

Глава 4. Исследование зависимости структуры и свойств напыляемых покрытий от состава и количества исходного композиционного поверхностно армированного порошка

Другим вариантом получения композиционных порошков и функционально-градиентных покрытий на их основе является использование композиций Ti/WC, Ti/TiCN, Al/TiCN. Для расширения номенклатуры композиционных порошков для напыления защитных покрытий в качестве матричных материалов выбраны микронный титановый порошок марки ПТОМ-1 и нанопорошок алюминия марки ALEXTM из-за их экономичности, технологичности и высоких коррозионностойких свойств, как описывалось в Главе 1. В качестве армирующих компонент выбраны нанопорошки карбида вольфрама и карбонитрида титана, полученные плазмохимическим синтезом на базе ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова. Выбор данных нанопорошков обусловлен их высокой твердостью и тугоплавкостью.

Разработан способ создания новых видов наноструктурированных композиционных порошков из указанных материалов. Получены функциональные покрытия на основе разработанных композиционных наноструктурированных порошков и проведены комплексные исследования их свойств. На основании проведенных исследований оптимизирован состав порошковой смеси для механосинтеза поверхностно-армированных композиционных порошков для газотермического напыления покрытий.

4.1 Исследование влияния содержания нанопорошка в смеси для механосинтеза композиционного порошка системы Ti/WC на структуру и свойства покрытия, напыляемого на его основе

Для расчета оптимального соотношения матричного и армирующего компонент целесообразно оперировать данными об их фракционном составе, удельной площади поверхности и среднем диаметре частиц. Опытные данные показывают, что при механосинтезе внедрение наночастиц в поверхность матричного порошка происходит не более чем на величину, соотносимую с его радиусом, что обуславливает поверхностное армирование и поверхностную наноструктуру композиционного порошка. Предельная степень армирования наступает при внедрении наночастиц по всей площади поверхности матричного порошка, соответственно количество нанопорошка, добавляемого в смесь для последующего механосинтеза, рассчитывается исходя из геометрических соотношений матричного и армирующего компонентов. Если представить площадь поверхности матричного порошка как сумму площадей квадратов, а площадь радиального сечения нанопорошка как площадь окружности, вписанной в квадрат, то при допущении о несущественной разнице в этих площадях ввиду нанометровых масштабов, максимальная степень армирования должна достигаться при добавлении армирующей компоненты, которая может быть найдена по формуле 6:

$$\omega_H = \frac{4 * S_{уд.М}}{S_{уд.Н} + S_{уд.М}} \quad (6)$$

где ω_H - массовая доля нанопорошка в смеси с микронным, необходимого для армирования матричного порошка;

$S_{уд.М}$ - удельная площадь поверхности матричного порошка микронного размера, измеренная по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), m^2/g ;

Суд.Н- удельная площадь поверхности наноразмерного порошка, измеренная по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), м²/г

Для подтверждения данного предположения и получения градуировочного графика, описывающего зависимости между количеством армирующего компонента и свойствами напыляемого покрытия, изготавливались различные партии композиционных порошков на основе одной системы с различным содержанием армирующей компоненты. Процентное соотношение исходных порошков для получения армированных композиций приведено в таблице 18.

Таблица 18. Содержание нанопорошка в смесях для механосинтеза системы Ti/WC, соотнесенное к свойствам напыляемых покрытий на их основе

Номер партии	Доля нанопорошка в смеси, % масс.	Твердость напыляемого покрытия, HV	Пористость напыляемого покрытия, %	Относительная износостойкость (отнесенная к наименьшей в мг)
1	0	287,3	9	3
2	1	310,56	8	2,5
3	3	401,25	7,2	2,1
4	5	429,45	6	1,6
5	7	466	5,9	1,3
6	10	795,3	4,2	1
7	14,5	925,4	3,5	1,2
8	15	925,7	3,6	1,4
9	18	904,86	3,8	1,4
10	20	841,4	4,5	1,5
11	40	607,9	5,3	3

Площади удельных поверхностей матричного и армирующего компонентов равны 0,2269 м²/г и 5,3467 м²/г соответственно. Средние диаметры частиц матричного и армирующего порошка 12 мкм и 72 нм соответственно. Для формирования поверхностно-армированных композиционных частиц необходимо проводить механосинтез при скоростях вращения 1400-1600 об/мин в течение 9 минут, при более низких режимах не происходит равномерного армирования наночастицами поверхности матричного порошка,

при более высоких происходит измельчение частиц до фракций, не пригодных для напыления.

Изображение частицы композиционного порошка, полученного механосинтезом партии № 7 (таблица 18) приведено на рисунке 62.

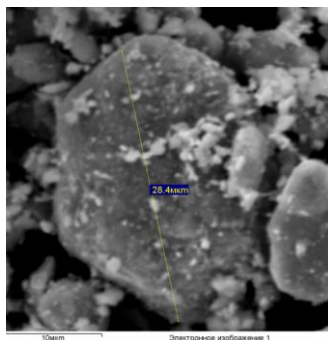


Рисунок 62. СЭМ изображение композиционного поверхностно-армированного порошка системы Ti/WC.

Форма частиц композиционного порошка близкая к сферической. Поверхностная наноструктура обуславливается частичным внедрением нанопорошка карбида вольфрама. По температурно-скоростным параметрам (приведены в таблице 19) микроплазменным методом формировались покрытия на подложке из ст 3 и определялись их свойства

Таблица 19. Режим напыления композиционных порошков на основе титановой матрицы

Параметр	Рабочий ток, А	Расход плазмообразующего газа, л/мин.	Расход транспортирующего газа, л/мин	Подача порошка, % от максимальной	Расстояние от среза плазмотрона до подложки, см	Скорость сканирования, мм/сек.
Значение	41	2,7	2,0	24	3	10

Для исследований свойств полученных покрытий (значения твердости, пористости, износостойкости приведены в таблице 18) были изготовлены поперечные шлифы. Типичное СЭМ изображение поперечного шлифа покрытия, полученного микроплазменным напылением композиционного поверхностно армированного порошкового материала, представлено на рисунке 63.

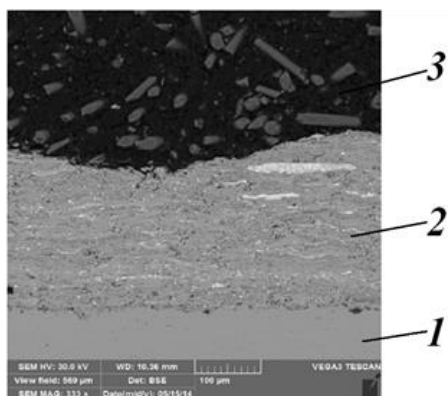


Рисунок 63. Поперечный шлиф покрытия, полученного микроплазменным напылением композиционного порошкового материала, полученного на основе порошковой смеси 7 из таблицы 19, 1 – подложка ВТ 1-0, 2 – покрытие системы Ti/WC, 3 – токопроводящая смола

Из изображения на рисунке 63 видно, что в покрытии практически отсутствуют поры, само покрытие сплошное без отслоений и трещин.

Основываясь на данных из таблицы 18, построены зависимости твердости, пористости, износостойкости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси (рисунки 64,65 и 67).

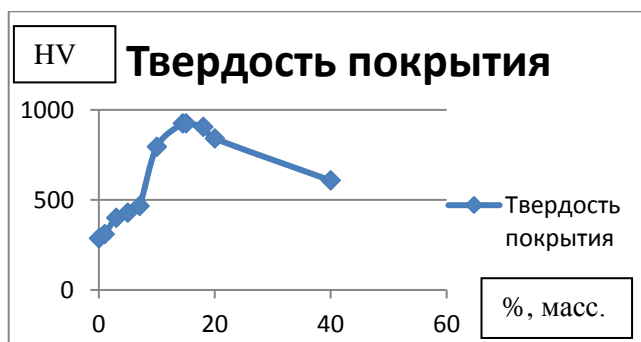


Рисунок 64. Зависимость твердости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/WC для механосинтеза (% масс.)

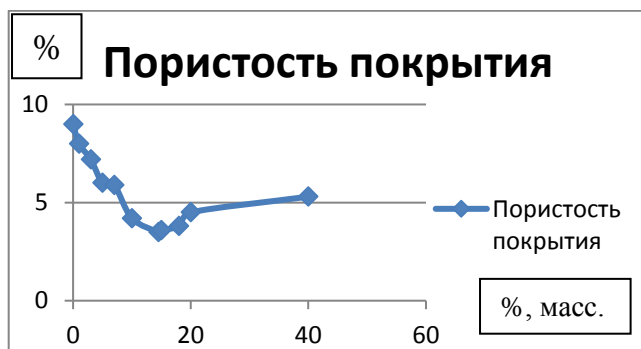


Рисунок 65. Зависимость пористости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/WC для механосинтеза (% масс.)

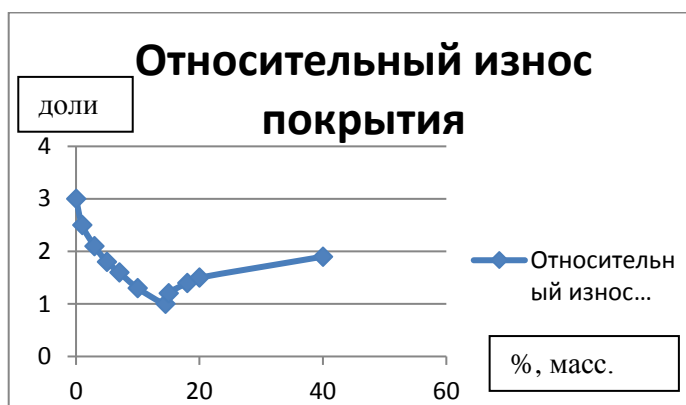


Рисунок 66. Зависимость относительного износа покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/WC для механосинтеза (% масс.).

Полученные зависимости позволяют прогнозировать свойства напыляемых покрытий, а также экономно вводить армирующую компоненту для получения требуемых свойств. К примеру, если необходимо получить твердость в покрытии на уровне 500 HV, то в смесь для механосинтеза системы Ti/WC следует добавлять нанопорошок карбида вольфрама не более 9 % по массе. Оптимальным сочетанием свойств (наивысшей твердостью, наименьшими пористостью и относительным износом) обладает покрытие, полученное микроплазменным напылением поверхностно-армированного композиционного порошка с расчетным содержанием армирующей компоненты (формула б), что соответствует партии №7 таблицы 18. Наибольшие значения пористости и снижение твердости объясняются тем, что с превышением оптимального содержания появляются агломераты нанопорошка в виде свободных модификаций, не имеющие устойчивой механической связи с матричным материалом. Наличие указанных агломератов в покрытии приводит к увеличению пористости (как видно по рисунку 65), снижению твердости (рисунок 64) и, как следствие, отрицательно сказывается на износостойкости (результаты исследований приведены на рисунке 66). Таким образом, комплексные исследования твердости, пористости и износостойкости показали, что наилучшими показателями обладают покрытия, полученные напылением поверхностно армированных порошков, полученных механосинтезом с добавлением оптимального, рассчитанного по формуле б

количества армирующей компоненты. Так, для системы Ti/WC при содержании нанопорошка в смеси для механосинтеза 14,5 % масс. твердость покрытий равна 925,4 HV, пористость-3,5%.

4.2 Исследование влияния содержания нанопорошка в смеси для механосинтеза композиционного порошка системы Ti/TiCN на структуру и свойства покрытия, напыляемого на его основе

Проведена серия экспериментов по созданию композиционных порошков на основе перспективной системы: порошок титана (матричный материал), армированный нанопорошком карбонитрида титана. Состав порошковых композиций выбирался с учетом оптимального (расчетного) количества армирующей компоненты (формула б), а также с повышенным и пониженным содержанием армирующей компоненты. Измеренные площади удельных поверхностей матричного и армирующего компонентов равны 0,2269 м²/г и 25,5285 м²/г соответственно.

В таблице 20 приведены составы порошковых смесей для механосинтеза композиционных порошков системы Ti/TiCN. Изображения частиц порошков, полученных на основе системы Ti/TiCN в соответствии с составами таблицы 20, приведены на рисунках 67 а)-д). Режимы механосинтеза аналогичны системе Ti/WC. По температурно-скоростным параметрам (приведенным в таблице 19) для напыления композиционных порошков на основе титановой матрицы микроплазменным методом формировались покрытия на подложке из ВТ 1-0, определялись их свойства (твердость, пористость и износостойкость приведены в таблице 20).

Таблица 20. Составы порошковых композиций для последующего механосинтеза системы Ti/TiCN, соотношенные к свойствам напыляемых покрытий на их основе.

Номер партии	Доля нанопорошка в смеси, % масс.	Твердость напыляемого покрытия, HV	Пористость напыляемого покрытия, %	Относительная износостойкость (отнесенная к наименьшей в мг)
1	0	287,3	9	3,4
2	2	894,6	4,3	1,1
3	3,4	1120	2,9	1
4	5	1085	3,1	1,3
5	10	1054	3,8	1,5
6	20	820,6	4,3	1,7

Типичное изображение частиц, полученное с добавлением оптимального (рассчитанного по формуле б) количества армирующей компоненты соответствует изображению б7 б).

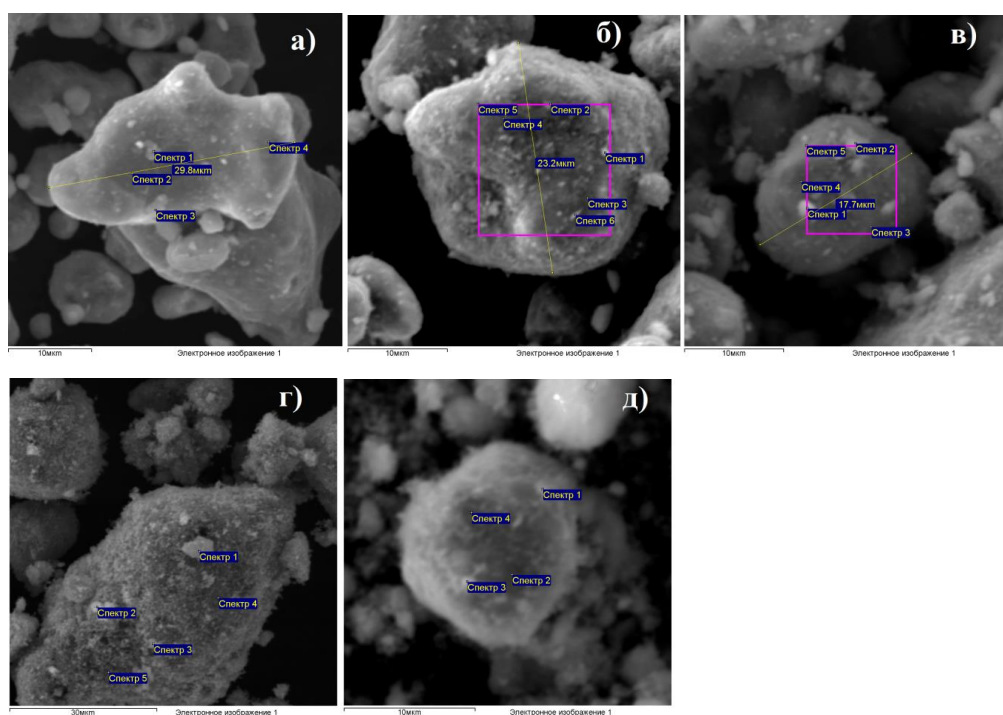


Рисунок 67. Морфология частиц композиционных порошков, полученных на основе системы Ti/TiCN. Изображения частиц, представленные на рисунках а), б), в), г), д), соответствуют, полученным из смесей №1, 2, 3, 4, 5, 6 таблицы 20.

На рисунке 67 видно, что с повышением количества нанопорошка изменяется внешний вид и характер поверхности композиционных частиц, в частности появляются свободные фракции нанопорошкового материала, невнедренного в поверхность матричного порошка.

Как видно из представленных изображений, при содержании нанопорошка, превышающем количество, рассчитанное по формуле 6 (изображения в), г) и д) на рисунке 67), наблюдаются агломераты нанопорошка механически не связанного с матрицей.

Для исследований свойств полученных покрытий были изготовлены поперечные шлифы. Типичное СЭМ изображение поперечного шлифа покрытия, полученного микроплазменным напылением композиционного поверхностно армированного порошкового материала, представлено на рисунке 68.

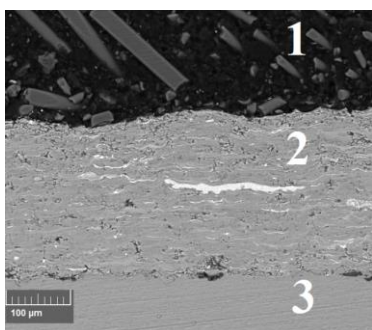


Рисунок 68. Поперечный шлиф покрытия, полученного микроплазменным напылением композиционного порошкового материала, полученного на основе порошковой смеси №3 системы Ti/TiCN из таблицы 20: 1-электропроводящая смола, 2-покрытие, 3-подложка из ВТ 1-0.

Основываясь на данных из таблицы 20, построены зависимости твердости, пористости, износостойкости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси для механосинтеза, приведенные соответственно на рисунках 69,70 и 71.

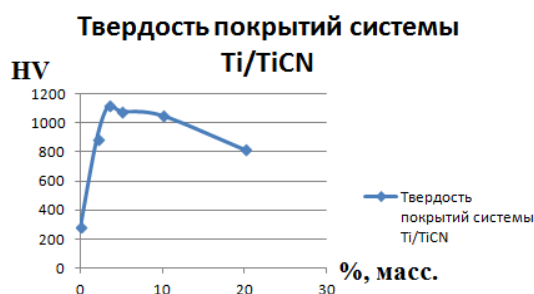


Рисунок 69. Зависимость твердости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/TiCN для механосинтеза (% масс.)

Наивысшее значение твердости 1120 HV (рисунок 69) имеют образцы покрытий, полученных напылением композиционных армированных порошковых материалов, содержащих армирующие компоненты в количествах, рассчитанных по формуле (6) и составляющих для системы Ti/TiCN 3,4 % масс.

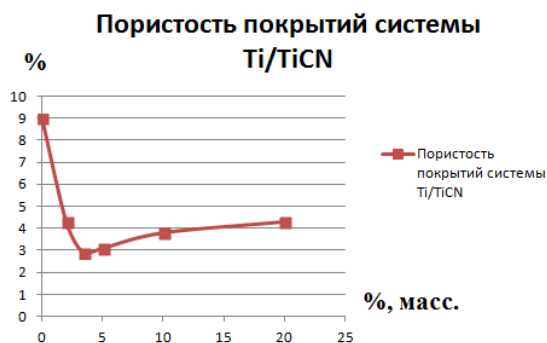


Рисунок 70. Зависимость пористости напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/TiCN для механосинтеза (% масс.)

Экстремальные значения пористости и твердости, как и для варианта системы Ti/WC, связаны с тем, что с превышением оптимального содержания появляются агломераты нанопорошка в виде свободных модификаций, не имеющие устойчивой механической связи с матричным материалом. Это позволяет сделать вывод о наличии оптимального содержания армирующего компонента для каждой системы.

Наличие агломератов нанопорошков в покрытии приводит к увеличению пористости (как видно по рисунку 70), снижению твердости (рисунок 69) и, как следствие, отрицательно сказывается при испытании на износостойкость (результаты измерений приведены на рисунке 71).

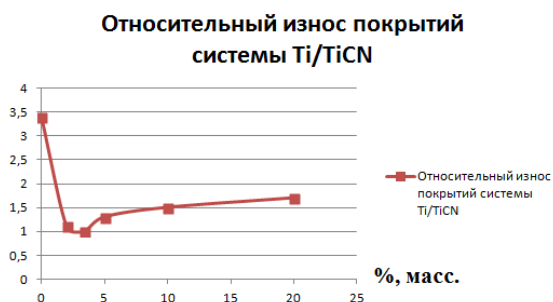


Рисунок 71. Зависимость относительного износа покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси системы Ti/TiCN для механосинтеза (% масс.).

Для удобства сравнения износостойкости покрытий результаты были приведены к виду относительного износа (рисунок 71). Наименьший весовой показатель износа (в мг) был принят за единицу, а остальные в его долях.

Таким образом, комплексные исследования твердости, пористости и износостойкости показали, что наилучшими показателями обладают покрытия, полученные напылением поверхностно армированных порошков, полученных механосинтезом с добавлением оптимального- рассчитанного по формуле б количества армирующей компоненты. Для системы Ti/TiCN при содержании нанопорошка в смеси для механосинтеза 3,4 % масс. твердость-1120 HV, пористость- 2,9%.

4.3 Повышение коррозионной стойкости покрытия за счет применения плакированных нанопорошков

Как известно [161], титан и его сплавы обладают наибольшей коррозионной стойкостью в морской воде при обычных температурах. Это преимущество титана и его сплавов делает их перспективным материалом для нанесения износ-коррозионностойких покрытий. Однако титановые порошки для напыления покрытий марок ПТОМ-1 или ПТОМ-2 являются дорогостоящим материалом и применяются для защиты наиболее ответственных деталей и узлов, подвергающихся комплексному воздействию агрессивных факторов (коррозия, трибологическое воздействие и др.), либо стальных конструкций, сопряженных с деталями, изготовленными из титана.

Экспериментально установлено, что введение нанопорошка карбида вольфрама в титановый порошок для повышения твердости приводит к снижению коррозионной стойкости напыляемых покрытий. При исследовании скорости коррозии покрытий, полученных микроплазменным напылением

композиционных порошков на основе системы Ti/WC (таблица 18 стр. 106), выявлена зависимость, представленная на рисунке 72.

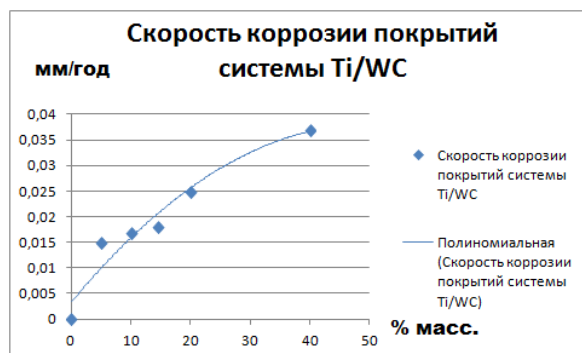


Рисунок 72. Зависимость скорости коррозии покрытий, полученных на базе армированных порошков, от содержания армирующей компоненты в исходной смеси системы Ti/WC.

Из рисунка 72 видно, что при увеличении содержания армирующей компоненты в порошке для напыления практически линейно увеличивается скорость коррозии образцов покрытий, полученных их напылением. Наиболее вероятна электрохимическая коррозия, причинами которой является возникновение на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов из-за разности электрохимических потенциалов титана и карбида вольфрама. Причинами возникновения локальных гальванических элементов, по мнению ряда авторов, являются наличие на поверхности покрытия границ раздела фаз титан/нанопорошок карбида вольфрама, наличие выхода дислокаций на поверхность, водородная деполяризация [162, 163].

С целью повышения коррозионной стойкости без заметного снижения твердости, предложено использовать принципиально новый вид армирующего материала- наноразмерный порошок карбида вольфрама, плакированный слоем пластичного титана, для изолирования контакта между карбидом вольфрама и электролитом. Эксперименты по плакированию нанопорошка карбида вольфрама титаном с использованием йодотранспортного метода [86, 87] производились совместно с сотрудником Кафедры теоретических основ материаловедения СПбГТИ(ТУ) Богдановым С.П. Во время исследования йодного транспорта при плакировании нанопорошков [88, 164] было

установлено, что при определённых условиях металл покрытия способен вступать в химическую реакцию с подложкой с образованием на поверхности новых соединений. При температуре более 200 °С металлический титан вступает в реакцию с йодом с образованием TiI_4 . При повышении температуры и при избытке титана поэтапно образуются йодиды TiI_3 и TiI_2 . Пары высших йодидов диспропорционируют:



Выделяющийся титан осаждается на подложке - частицах WC. Если температура позволяет реагировать осаждающемуся титану с материалом подложки, то скорость переноса увеличивается. При этом за счет взаимодействия образуется плакирующий слой либо из соединений титана, либо из металлического титана с промежуточным слоем из его соединений, прочно связанный с подложкой.

Для плакирования нанопорошка карбида вольфрама были приготовлены порошковые смеси в соотношениях, соответствующих расчётной толщине плакирующего слоя 4 нм, 10 нм и 15 нм. В качестве плакируемого материала использовался нанопорошок WC со средним диаметром частиц 72 нм, в качестве плакирующего материала - порошок титана торговой марки ПТОМ-1 со средним диаметром частиц 12 мкм. Обозначения партий, составы и характеристики порошков приведены в таблице 21.

Таблица 21. Составы порошковых смесей для последующего плакирования в массовых процентах

№ партии	Состав исходной смеси, % масс.		Расчетная толщина плакирующего слоя, нм	Удельная площадь поверхности после плакирования, м ² /гр.	Средний размер плакированных наночастиц (D_{cp}), нм
	WC	Ti			
1	91	9	4	4,4126	79
2	80	20	10	3,2182	92
3	73	27	15	2,0325	104

После плакирования проведен рентгенофазовый анализ полученных композиционных материалов (рисунок 73).

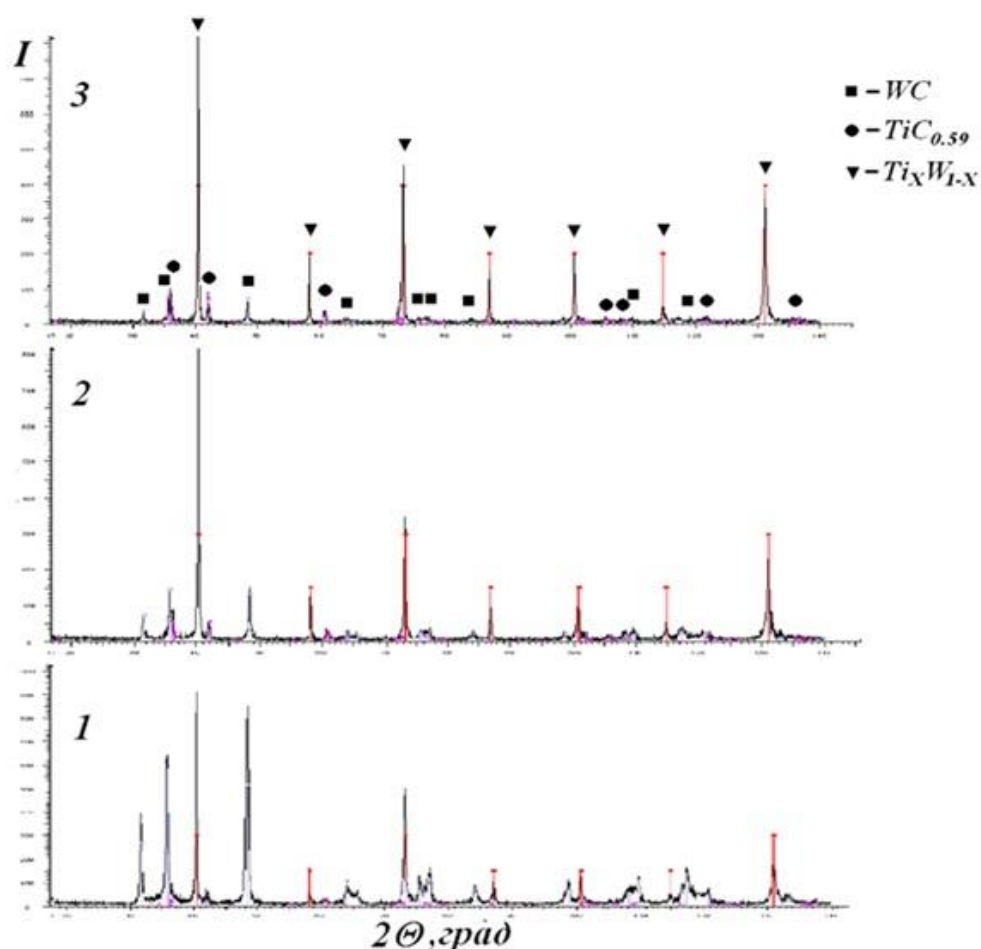


Рисунок 73. Результаты рентгенофазового анализа образцов 1, 2, 3 (таблица 21) плакированного нанопорошка карбида вольфрама.

Рентгенофазовый анализ показал, что во всех образцах содержатся три фазы: карбид вольфрама (WC), карбид титана ($TiC_{0.59}$) и твердый раствор вольфрама в титане (Ti_xW_{1-x}). Установлено, что с увеличением толщины плакированного слоя увеличивается содержание фаз карбида титана и твердого раствора вольфрама в титане и уменьшается содержание карбида вольфрама, что идентифицируется увеличением интенсивностей соответствующих дифракционных пиков.

Изображения частиц порошков, полученных плакированием на основе системы WC/Ti в соответствии с составами таблицы 21, приведены на рисунках 74 а)-в).

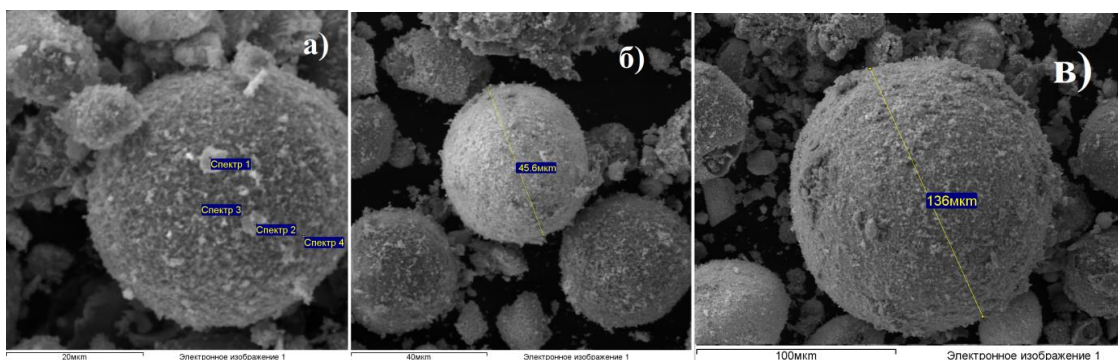


Рисунок 74. РЭМ изображения частиц композиционного порошка, полученного плакированием Ti нанопорошка WC: а)-состав 1 таблицы 21; б)- состав 2 таблицы 21, в)- состав 3 таблицы 21.

При детальном исследовании морфологии композиционного порошка очевидно, что агломераты имеют сферическую форму, собраны из плакированных титаном наночастиц карбида вольфрама. Вероятнее всего формирование агломератов происходит за счет поверхностного натяжения наноразмерных капель титана, оседающего на нанопорошке- подложке.

Агломераты достаточно прочные, не разрушаются в процессе рассева и дозирования при составлении порошковых смесей, что говорит об их пригодности для прямого напыления газотермическими методами. Для определения возможности напыления агломератов плакированного нанопорошка, была проведена опытная серия напыления композиционных порошков, полученных плакированием смесей 1-3 таблицы 21, на стандартных режимах микроплазменного напыления порошка титана типа ПТОМ-1. Режимы ведения процесса напыления композиционных порошков, полученных плакированием смесей 1-3 таблицы 21, на установке УГНП -2/2270 приведены в таблице 22.

Для напыления композиционных порошков агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама на подложку из ст3 оптимален режим напыления, характерный для напыления традиционного порошка титана марки ПТОМ-1, с небольшим увеличением рабочего тока дуги. Процесс напыления весьма технологичен, протекает без скачков напряжения дуги

микроплазмотрона и напыления напыляемого материала, что говорит о его технологичности.

Таблица 22. Параметры процессов напыления покрытий, на основе композиционных агломератов нанопорошков карбида вольфрама, плакированных титаном, и традиционного порошка титана

№ п/п	Напыляемый материал	Раб оч й ток, А	Расход плаз мо образ ующ его газа, л/мин	Расход трансп ортиру ющего газа, л/мин	Расстоя ние от среза плазмот рона до подлож ки, см	Скорос ть сканир ования, мм/сек.
1	Композиционный порошок агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама (смесь №1 таблица 21)	40,0	2,6	2,1	3	10
2	Композиционный порошок агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама (смесь №2 таблица 21)	39,8	2,6	2,1	3	10
3	Композиционный порошок агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама (смесь №3 таблица 21)	39,6	2,6	2,1	3	10
4	Традиционный титановый порошок ПТОМ-1	38,7	2,6	2,1	3	10

Типичная микроструктура получаемых покрытий представлена на рисунке 75. Покрытие плотно прилегает к подложке, имеет пористость на уровне 6-9%, в зависимости от толщины плакирующего слоя титана.

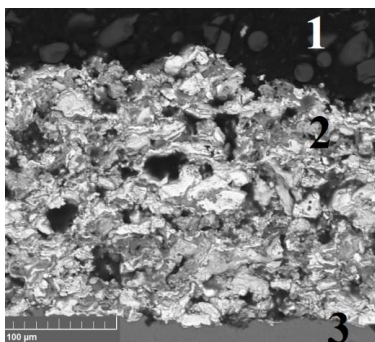


Рисунок 75. Микроструктура покрытия, полученного напылением агломератов нанопорошка карбида вольфрама, плакированного титаном, состава №1 таблицы 21: 1- токопроводящая смола, 2- покрытие, 3- подложка ВТ 1-0.

В покрытиях явно наблюдается наноструктура, наследованная от объёмной наноструктуры напыляемых агломератов. Увеличенный фрагмент покрытия представлен на рисунке 76.

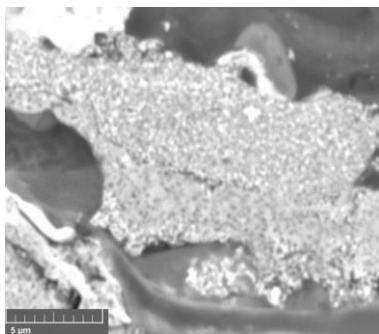


Рисунок 76. Увеличенный фрагмент микрофотографии структуры покрытия, полученного напылением агломератов нанопорошка карбида вольфрама, плакированного титаном, состава №2 таблицы 21.

На изображении рисунка 76 светлые включения- это ядра плакированного нанопорошка, состоящие из чистого карбида вольфрама, более тёмные области соответствуют скоплению плакирующего материала титана, карбида титана ($TiC_{0,59}$) и твердого раствора вольфрама в титане (Ti_xW_{1-x}).

Результаты исследования покрытий, полученных напылением агломератов нанопорошка карбида вольфрама, плакированного титаном, приведены в таблице 23. Напыление композиционных порошков агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама несущественно влияют на энергетические параметры напыления, что в свою очередь не

приведет к удорожанию процесса при замещении традиционных материалов композиционными.

Таблица 23. Свойства покрытий, напыляемых на основе агломератов нанопорошка карбида вольфрама, плакированного титаном

№ образца таблицы 22	Твердость покрытия, ГПа	Пористость, %	Относительный износ	Скорость коррозии, мм/год
1	18,53	9	1	0,001
2	13,69	7	1,1	0,001
3	12,48	6	1,1	0,001
4	2,96	9	2,9	0,001

Удорожание технологии произойдет в основном за счет высокой стоимости нанопорошка карбида вольфрама, но учитывая высокую твердость, износо- и коррозионную стойкости напыляемых покрытий, покрытия на основе агломератов плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама целесообразно применять для защиты и восстановления особо ответственных деталей и узлов современного машино- и энергостроения.

Для повышения коррозионных свойств покрытий на основе системы Ti/WC опробованы плакированные соединениями титана нанопорошки карбида вольфрама, в качестве армирующей компоненты при механосинтезе. Количество армирующей компоненты рассчитано по формуле 6. Полученные композиционные порошки напыляли МПН. У полученных образцов измеряли твердость, износостойкость, коррозионную стойкость, а также из них изготавливали поперечные шлифы для металлографических исследований. Результаты исследований приведены в таблице 24.

Таблица 24. Характеристики покрытий, полученных микроплазменным напылением.

№ образца	Состав, % масс.		Твердость покрытия, HV	Пористость, %	Относительный износ	Скорость коррозии, мм/год
	плакированный WC	Ti				
1	14,6	85,4	878	3,7	1	0,001
2	22	78	864	3,8	1,1	0,001
3	30	70	860	4	1,1	0,001
4	-	100	280	9	2,9	0,001

Для сравнения были изготовлены контрольные образцы с использованием чистого матричного материала ПТОМ-1.

Свойства покрытий, полученных микроплазменным напылением порошков, полученных армированием порошка Ti равными количествами нанопорошков WC и плакированного WC, приведены в таблице 25.

Таблица 25. Свойства покрытий, полученных напылением композиционных порошков на основе титана, армированных равными количествами нанопорошков WC и модифицированного WC

№ по крытия	Тип армирующей компоненты	Количество армирующей компоненты, % масс.	Твердость покрытия, полученного напылением армированного порошка, HV	Пористость покрытия, полученного напылением армированного порошка, %	Скорость коррозии покрытия, полученного напылением армированного порошка, мм/год
1	Нанопорошок WC	14,5	925	3,5	0,018
2	Плакированный нанопорошок WC	14,6	878	3,7	0,001

Как видно из таблицы 25, использование в качестве армирующих частиц плакированного карбида вольфрама позволяет улучшить коррозионную стойкость покрытий.

Покртия, скорость коррозии которых равна 0,018 мм/год имеют 4 балл стойкости и соответствует классу III «Стойкие», а со скоростью 0,001 мм/год- 1 балл стойкости и соответствует классу «Совершенно стойкие». Таким образом, применение модифицированного армирующего материала позволяет повысить класс коррозионной стойкости покрытия без заметного понижения твердости по сравнению с покрытиями, полученными на основе порошков, армированных нанопорошком WC.

4.4 Разработка способа получения наноструктурированного конгломерированного порошка для нанесения покрытий методами газодинамического и газотермического напылений

Кроме титана, стоимость которого весьма высока, перспективными материалами для эффективной коррозионной защиты, являются более дешевые алюминий и цинк [165]. Алюминий применяется в условиях жесткой коррозии, таких как морские береговые зоны, условия повышенных температур, на установках для бурения нефтяных скважин. Создание композиционного наноструктурированного материала на основе алюминиевой матрицы- весьма перспективное направление разработки материалов для газотермического напыления, так как высокая пластичность алюминия позволяет существенно снизить пористость покрытия (менее 2%) при использовании его в качестве матричного.

Для создания плотных агломерированных порошков разработан способ получения наноструктурированного конгломерированного порошкового материала для нанесения покрытий с низкой пористостью. Технический результат достигается за счет того, что в способе получения наноструктурированного конгломерированного порошкового материала для нанесения покрытий методами газодинамического и газотермического напылений, включающем диспергирование наноструктурного материала в жидкую среду посредством ультразвука и сушку раствора с получением агломерированных наноструктурных частиц, производят дополнительную атриторную обработку агломерированных наноструктурных частиц. В качестве наноструктурного армирующего материала используют плазмохимический нанопорошок карбонитрида титана в количестве, в качестве матричного- алюминиевый порошок торговой марки ALEX™, а в качестве жидкой среды – спиртовой раствор. Карбонитрид титана используют в виде

частиц размером 40-60 нм, а алюминиевый порошок - в виде частиц размером 90-100 нм, при следующем соотношении размеров частиц карбонитрид титана/непокрытый алюминиевый порошок = 1,0/(1,7-2,3). В процессе атриторной обработки формируются плотные сферические частицы с образованием прочной связи между наноразмерными частицами карбонитрида титана и частицами алюминиевого порошка.

Создание наноструктурированного порошка включает в себя следующие операции:

- приготовление навесок нанопорошков в требуемых соотношениях;
- обработка наноразмерного TiCN в растворе этилового либо изопропилового спирта;
- диспергирование в суспензию наноразмерного алюминиевого порошка;
- сушка суспензии до полного удаления спирта;
- высокоэнергетическая атриторная обработка порошка.

Такой последовательный комплекс технологических операций позволяет получить порошок сферической формы с равномерным распределением армирующей фазы в объеме частицы. Изображение частиц наноструктурированного композиционного порошка, полученное на растровом электронном микроскопе, представлено на рисунке 77 а).

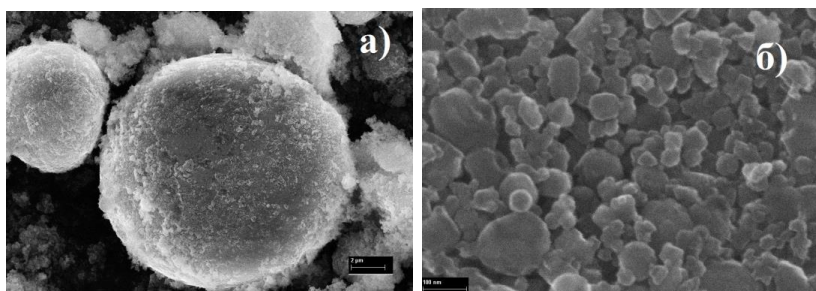


Рисунок 77. Внешний вид композиционных наноструктурных частиц а), радиальный шлиф частицы порошка б).

При детальном рассмотрении рисунка 77 б) очевидно, что нанокристаллические составляющие конгломерированного порошкового материала имеют прочные механические связи внедрения. Так, наноразмерные составляющие кубической формы (рисунок 77 б)), что по проведенному

микрорентгеноспектральному анализу идентифицируются как TiCN, плотно соединены с наноразмерными частицами сферической формы, что идентифицируются как материал ALEX_{TM}. Важной особенностью такого порошка является низкая пористость частиц, не превышающая 5%. Экспериментально установлено, что напыление такого материала газотермическими методами позволяет получать покрытия с пористостью, не превышающей 2%, сочетающее в себе как высокую адгезию, так и высокую твердость. Типичная микроструктура поперечного шлифа покрытия, полученного сверхзвуковым ХГДН порошка системы Al/TiCN на подложку стЗ, приведена на рисунке 78.

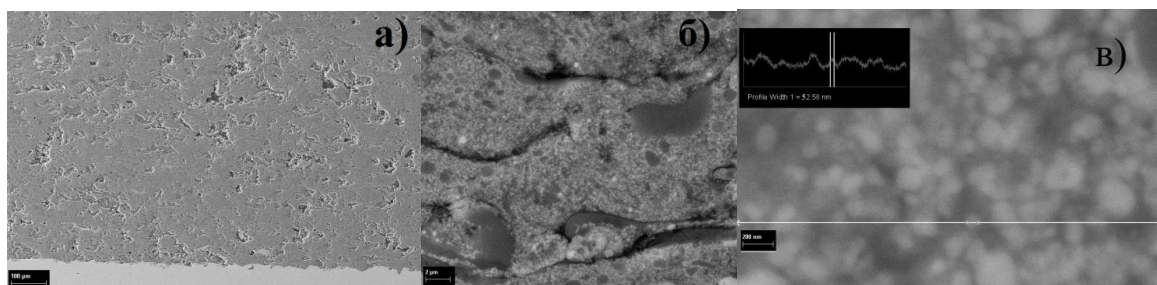


Рисунок 78. Микроструктура поперечного шлифа покрытия, полученного сверхзвуковым ХГДН конгломерированного порошка системы Al/TiCN а), б) увеличенное изображение микроструктуры, в) наноструктура покрытия на основе порошка системы Al/TiCN с линейкой измерения размеров наноструктурных составляющих.

Микроструктуру покрытий, полученных ХГДН композиционных конгломерированных порошков системы Al/TiCN, отличает высокая однородность, низкая пористость, плотное прилегание к подложке. В покрытии наследуется наноструктурное состояние с равномерным распределением компонентов, что дает безградиентную твердость в продольном и поперечном направлениях. На увеличенном изображении (рисунок 78 б) видно, что наноструктурные составляющие TiCN (на изображении идентифицируются светлыми областями) находятся в прочной связи с алюминиевой матрицей (темные поля на изображении). В процессе напыления не произошло проплавления и деградации структуры наноструктурированного порошка.

Размер включений карбонитрида титана, определенный по линейке измерения (рисунок 78 в) составляет 52,58 нм.

Для построения зависимостей между содержанием карбонитрида титана в композиционном порошке и твердостью напыляемого покрытия синтезированы опытные партии с различным соотношением армирующего компонента. Затем проведено ХГДН функциональных покрытий, определены их характеристики (твердость, пористость, адгезия) и построены зависимости этих свойств от содержания армирующей фазы. Составы композиций и свойства напыляемых покрытий на их основе приведены в таблице 26.

Таблица 26. Содержание нанопорошка TiCN в суспензиях, соотнесенное к свойствам напыляемых покрытий на основе композиционных порошков, полученных из суспензий.

Номер партии	Содержание нанопорошка TiCN, % масс.	Твердость, ГПа	Адгезия, МПа	Пористость, %
1	0	4	55	0,3
2	10	7,59	54,5	0,3
3	20	10,31	54,2	0,3
4	30	12,52	53,9	0,6
5	40	13,23	53,5	0,7
6	50	13,94	52,1	0,8
7	60	14,09	52,9	1
8	70	14,18	51,1	1,1
9	80	14,24	50,5	1,3
10	90	13,67	45,6	5

Основываясь на данных из таблицы 26, построены зависимости твердости, пористости, адгезии напыляемого покрытия от содержания армирующей компоненты в смеси, приведенные соответственно на рисунках 79,80 и 81. Для образования наноструктурированного конгломерированного порошкового материала достаточно 30 минутной обработки при скоростях вращения чашек в пределах 1400-2000 об/мин. При менее длительной обработке не весь агломерированный материал переходит в плотные конгломераты, что ведет к потерям на стадии рассеивания. Более длительная

обработка заметно удорожает получаемый материал в связи с существенным повышением энергоёмкости процесса.

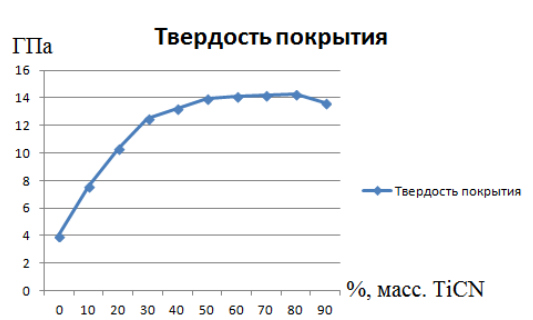


Рисунок 79. Зависимости твердости покрытия от содержания армирующей компоненты TiCN в композиционном порошке для напыления.

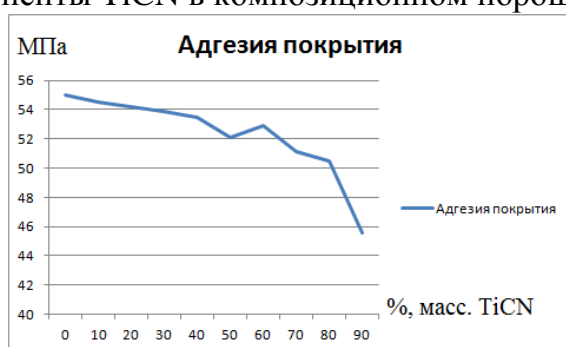


Рисунок 80. Зависимости адгезии покрытия от содержания армирующей компоненты TiCN в композиционном порошке для напыления.



Рисунок 81. Зависимости пористости покрытия от содержания армирующей компоненты TiCN в композиционном порошке для напыления.

При добавлении карбонитрида титана более 80% не обеспечивается прочная механическая связь между наноразмерными частицами TiCN, что приводит к повышению пористости до 10%; и охрупчиванию напыляемого покрытия. При добавлении менее 20% не достигается необходимого значения твердости напыляемого покрытия. Эквивалентный диаметр

нанокристаллических компонентов не должен превышать 100 нм. В противном случае объемная энергия будет преобладать над поверхностной, что, как показано выше делает невозможным образование плотных гранул за счет высокой поверхностной энергии нанокристаллических компонентов.

При изменении соотношения размеров частиц в сторону уменьшения размеров алюминиевого порошка (в частности, при соотношении 1,0:1,6) наблюдается заметное увеличение пористости гранул очевидно из-за с недостаточного количества матричного материала алюминия для внедрения в него карбонитрида титана, и не происходит образования механической связи между компонентами. При изменении соотношения размеров частиц в сторону увеличения размеров алюминиевого порошка (в частности, при соотношении 1,0:2,4) наблюдается образование не конгломерированного порошкового материала, а однородной массы, непригодной для дальнейшего рассева и напыления.

Толщина покрытий, формируемых из данного композиционного наноструктурированного порошка, составляет 50-500 мкм, что позволяет рекомендовать такие покрытия для защиты ответственных деталей и узлов, эксплуатируемых в жестких коррозионных условиях, а также проведения ремонтно-восстановительных работ машино- и энергостроения.

Выводы по Главе 4

В ходе проведенных экспериментов установлена зависимость между количеством армирующего нанопорошка, вводимого в композиционный порошок, и свойствами покрытий, напыляемых на базе систем Ti/WC, Ti/TiCN и Al/TiCN.

Установлено, что для каждого сочетания матричный микронный порошок/ армирующий нанопорошок, существует оптимальное количество

армирующей компоненты, введение которого позволяет получить наиболее высокие свойства напыляемого покрытия, к примеру, в системе Ti/TiCN при содержании нанопорошка в смеси для механосинтеза 3,4 % масс. твердость- 1120 HV, пористость- 2,9%. На основании проведенных исследований оптимизирован состав порошковой смеси для механосинтеза поверхностно-армированных композиционных порошков для газотермического напыления покрытий.

Йодотранспортным синтезом получен принципиально новый вид композиционного порошка- прочные агломераты плакированного нанопорошка карбида вольфрама. Применение такого наноструктурированного порошка в качестве армирующей компоненты в системе Ti/(WC)Ti позволяет повысить твердость напыляемых покрытий до 878 HV, снизить пористость до 3,7% по сравнению с покрытием на основе чистого Ti, и одновременно снизить скорость коррозии с 0,018 мм/год до 0,001 мм/год, по сравнению с покрытием, напыляемым на основе композиционного порошка системы Ti/WC. Таким образом повысить имеют класс коррозионной стойкости покрытий с III «Стойкие», до I класса «Совершенно стойкие».

Разработан новый способ получения композиционного наноструктурированного порошка для напыления на основе нанопорошков Al и TiCN. На основе разработанного порошка получены функциональные покрытия и исследованы их структура и свойства, экспериментально доказано, что целесообразно введение армирующего нанопорошка в количестве 10-80% по массе для получения наиболее оптимального комплекса свойств (твердость до 14,24 ГПа, адгезию порядка 54,2 МПа и пористость ниже 1,3%).

Таким образом, расширена номенклатура композиционных наноструктурированных порошков, напыление которых обеспечивает формирование функциональных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью. Комплексное исследование процесса создания композиционного порошкового материала для нанесения покрытий проводилось в рамках

государственного контракта № 13411.1007499.09.045 от 29 марта 2013г. с Министерством промышленности и торговли Российской Федерации. Разработанный способ получения наноструктурированного конгломерированного порошкового материала для нанесения покрытий [166] выступал основным целевым индикатором выполнения указанной опытно-конструкторской работы. Результаты, описанные в Главе 4 были представлены на Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием "ИННОВАЦИИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ", проходившей 1-4 июня 2015 г. в г. Москве (работа отмечена дипломом 1 степени за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научную работу) и на XIII Российско-Китайском симпозиуме «Новые материалы и технологии», проходившем в г. Казани, 21-25 сентября 2015 г. (работа отмечена дипломом за победу в открытом конкурсе молодых ученых на лучшую научную работу).

Глава 5. Создание функционально-градиентных покрытий на основе композиционных порошков

Преимущества композиционных порошков наиболее наглядно реализуются при создании функционально-градиентных покрытий. Функционально-градиентные покрытия (ФГП)- это новый класс покрытий, у которых наблюдается плавное изменение механических свойств или химического состава по глубине от поверхности [167]. Основная сфера использования (ФГП) - узлы, работающие в экстремальных условиях (значительные градиенты механических нагрузок и температуры) [168, 169].

Глава посвящена разработке технологии металлматричных функционально-градиентных покрытий (ФГП), формируемых из композиционных порошковых материалов, состоящих из пластичной матричной компоненты и второй фазы с размерами в несколько десятков нанометров, обладающей существенно более высокой микротвердостью. На основании проведенных исследований выработан комплекс технологических операций, позволяющих осуществить нанесение функционально-градиентных покрытий с использованием композиционных порошков и комбинирования методов напыления для защиты и восстановления ответственных узлов и деталей прецизионного машиностроения. Плазмохимическим способом получены опытные партии нанопорошка нитрида титана, использованного в качестве армирующей компоненты при создании композиционных порошков. Приведены результаты исследования морфологии разработанных порошков, а также структуры и свойств ФГП, напыляемых на их основе.

В качестве матричного материала микронного размера при создании поверхностно-армированных наноструктурированных композиционных порошков использовались титановый порошок марки ПТОМ-1, порошок сплава системы Fe-Cr-Al и порошок сплава системы Al-Zn-Sn. В качестве армирующих

компонент выбраны тонкодисперсный порошок оксида кремния и нанопорошки карбида вольфрама и карбонитрида титана, полученные плазмохимическим синтезом на базе ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова. Выбор данных нанопорошков обусловлен их высокой твердостью и тугоплавкостью. В качестве подложек для напыления использовались пластины размером 80x25x2 мм из Ст3.

В главе представлены результаты разработки способа создания защитного функционально-градиентного покрытия на основе вновь разработанного сплава системы никель-хром.

5.1 Получение нанопорошка нитрида титана в плазмохимическом реакторе

При создании композиционных порошков остро встаёт вопрос оперативного получения нанопорошка требуемого химического и гранулометрического составов в непосредственной близости от высокопроизводительных участков механосинтеза. Специфичность рынка нанопорошков на территории РФ, узкий сортамент предлагаемых химических составов, высокая стоимость и неподходящий фракционный состав обуславливают технологическую и экономическую целесообразность синтеза нанопорошка непосредственно на участке получения композиционных порошков. Наиболее универсальным, производительным и экологичным является плазмохимический синтез нанопорошков.

Технологический процесс получения нанопорошков в условиях научно-экспериментальных подразделений, использующих плазмохимическую установку на базе электродугового плазмотрона мощностью 25 кВт (разработанную в ИМЕТ РАН имени А.А. Байкова) основан на синтезе

материалов в потоке термической плазмы и их конденсации. Основные технологические стадии плазмохимического синтеза, а также последовательность операций при процессе получения нанопорошка нитрида титана подробно описаны авторами [170, 171].

Последовательность операций и параметры процесса адаптированы к условиям работы установки плазмохимического синтеза в научном наноцентре НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей».

Результаты рентгенофазового анализа синтезируемого порошка приведены на рисунке 82.

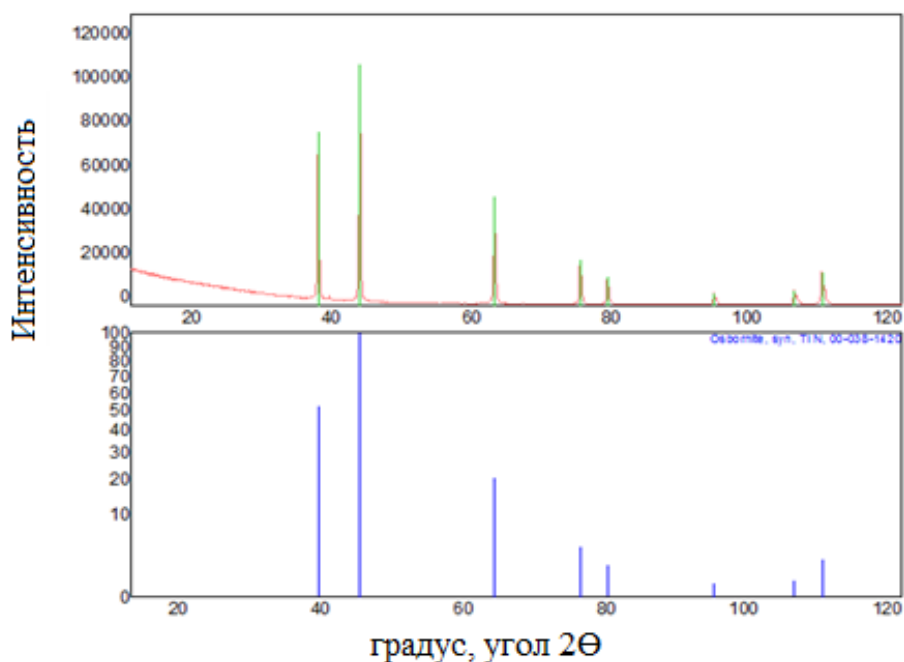


Рисунок 82. Рентгеновская дифрактограмма плазмохимического порошка TiN.

В получаемом в плазменном реакторе порошке нитрида титана основной является фаза TiN. Порошок имеет удельную поверхность $22 \text{ м}^2/\text{г}$ и состоит из наночастиц TiN, имеющих кубическую форму (рисунок 83 а), в порошке присутствуют также сферические частицы микронного диапазона размеров (рисунок 83 б), в которых наряду с нитридом титана присутствует и металлический титан. Массовая доля микронной фракции составляет около 20 %.

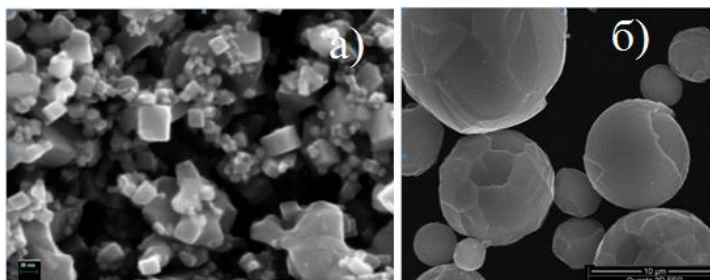


Рисунок 83. Изображения частиц плазмохимического порошка TiN: наночастиц а) и микронных частиц б).

Нанопорошок нитрида титана, получаемый плазмохимическим способом, имеет правильную форму, узкий фракционный состав и пригоден для получения металлокерамических порошковых материалов на основе пластичной матрицы, в качестве армирующей компоненты.

5.2 Получение наноструктурированных порошков для напыления функционально-градиентных покрытий

В качестве исходных матричных материалов использовались порошки титана марки ПТОМ-1, сплава системы Fe-Cr-Al (марка ПВ-Х20Ю6ИТ) и системы Al-Zn-Sn, армированные с помощью механосинтеза наночастицами карбида вольфрама, карбонитрида титана, нитрида титана, микронным порошком диоксида кремния. Выбор матричных компонентов обусловлен специфичностью методов формирования защитных покрытий: для ХГДН предпочтительнее пластичные материалы, а для МПН- материалы на основе сплавов железа. Принцип создания композиционного порошка основывается на консолидации пластичного порошка-матрицы с твердым компонентом [160, 166].

Составы порошковых композиций для механосинтеза композиционных наноструктурированных порошков для микроплазменного и сверхзвукового ХГД напыления ФГП приведены в таблице 27. Частицы композиционного

порошка после механосинтеза имеют форму близкую к сферической и узкий фракционный интервал, что делает процесс напыления более стабильным. Для напыления функционально-градиентных покрытий (ФГП) на основе композиционных порошков систем Fe-Cr-Al / нанопорошок и Ti/ нанопорошок использовался МПН.

Для напыления применялась подложка из ст3. Послойное формирование покрытий с заданными свойствами из композиционных порошков обеспечивает создание металломатричных ФГП с периодически повторяющимися слоями, включающие пластичные и упрочняющие компоненты.

Таблица 27. Составы порошковых композиций для механосинтеза.

№ смеси	Состав смеси						Время обработки в аттриторе, мин.	Метод напыления
	Матричный порошок		Армирующий нанопорошок		Армирующий тонкодисперсный порошок			
	Состав	%, масс	Состав	%, масс	Состав	%, масс		
1	Fe-Cr-Al	86,6	WC	13,4	-		5	МПН
2	Fe-Cr-Al	97,1	TiCN	2,9	-		5	МПН
3	Fe-Cr-Al	99	TiN	1	-		5	МПН
4	Ti	83,7	WC	16,3	-		3	МПН
5	Ti	96,1	TiCN	3,9	-		3	МПН
6	Ti	98,5	TiN	1,5	-		3	МПН
7	Al-Zn-Sn	45	TiCN	50	SiO ₂	5	30	ХГДН

Как указывалось в Главе 1, особую актуальность приобретают методы направленного регулирования свойств по сечению композита, к наиболее перспективным среди которых относится создание функционально-градиентных материалов в качестве покрытий, поверхностные слои которого испытывают воздействие агрессивных сред и климатических факторов, а внутренние - обеспечивают прочность и надежное адгезионное сцепление с подложкой [172]. Для реализации описанного подхода при формировании ФГП послойно чередовались композиционные порошки для напыления на основе одной системы с целью получения наилучшей комбинации свойств.

Исследования микроструктуры поперечного шлифа ФГП (изображения приведены на рисунке 84) показали, что микроструктура покрытия характеризуется плотным прилеганием к подложке- это обуславливает высокую адгезию, а плотный контакт слоев между собой обеспечивает высокую когезионную прочность. В толще слоев, полученных на основе композиционных порошков, присутствует равномерное распределение армирующих упрочняющих наночастиц. Во всех слоях покрытия отсутствуют макропоры, несплошности, различного рода отслоения.



Рисунок 84. Изображения поперечных шлифов ФГП, полученных чередованием композиционных армированных порошков на основе матриц из Ti а) и сплава Fe-Cr-Al б).

По изображениям, представленным на рисунке 84, очевидно, что микроструктура покрытия, его сплошность, пористость и равномерность распределения в нем армирующих наночастиц идентичны как для порошков с матрицей из сплава Fe-Cr-Al, так и из Ti. Это позволяет сделать вывод об универсальности методов создания композиционных порошков и независимости конфигурации и изотропности свойств покрытий, напыляемых на их основе, от состава и соотношения матричного и армирующего компонентов.

Результаты исследований характеристик покрытий, получаемых микроплазменным напылением разработанных композиционных порошков, приведены в сводной таблице 28.

Испытания на коррозионную стойкость проводились в среде синтетической морской воды при температуре 25 °С. Оценка коррозионной стойкости ФГП, полученных чередованием композиционных армированных порошков на основе матрицы из сплава Fe-Cr-Al, производилась по потере массы и глубинному показателю (пятибалльной и десятибалльной шкалам ГОСТ 5272-50).

Дополнительно была проведена серия напыления традиционных порошков для сравнения характеристик покрытий, напыляемых на базе композиционных порошков, и формируемых на базе традиционных порошков (*- строка в таблице 28).

Таблица 28. Результаты исследования характеристик покрытий

№ п/п	Напыляемый материал	Микротвердость, ГПа	Модуль упругости, ГПа	Пористость, %	Износостойкость, мг	Адгезия, МПа
1	FeCrAl*	1,44	86,66	6	165	60
2	Ti*	1,14	130,58	8,9	147	53
3	FeCrAl/WC	4,11	84,21	4,3	95	58
4	Ti/WC	8,97	105,77	5,2	113	50
5	FeCrAl/TiCN	6,07	83,15	3,9	90	57
6	Ti/TiCN	10,27	105,27	5	98	52
7	FeCrAl/TiN	4,36	83,67	4,0	94	58
8	Ti/TiN	9,06	117,47	4,9	105	56

Снижение пористости и введение нанопорошка нитрида титана в порошок для напыления поверхностного слоя улучшает коррозионную стойкость всего покрытия в целом. Фотографии образцов до и после испытания представлены на рисунке 85. Образец 1- ФГП на основе матрицы Fe-Cr-Al без финишного слоя, образец 2- ФГП на основе матрицы Fe-Cr-Al с финишным слоем, содержащим нитрид титана.

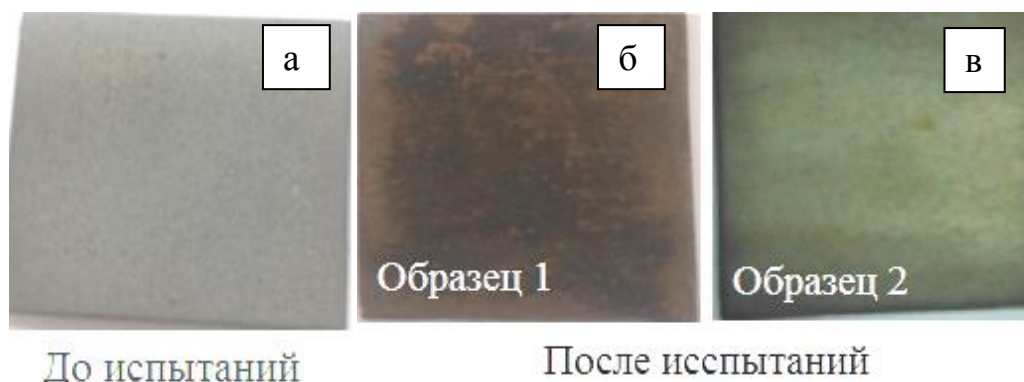


Рисунок 85. Фотографии образцов ФГП на основе матрицы Fe-Cr-Al до испытаний на коррозионную стойкость- а) и после испытаний б)-образец 1 без финишного слоя, в)-образец 2 с финишным слоем, содержащим нитрид титана.

Количественные результаты испытаний коррозионной стойкости ФГП приведены в таблице 29.

Таблица 29. Результаты исследования коррозионной стойкости ФГП

Вид покрытия	Скорость коррозии, мм/год	Группа стойкости (10)	Балл
ФГП с матрицей FeCrAl	0,05-0,10	Стойкий	5
ФГП с матрицей FeCrAl+финишный слой с нитридом титана	<0,001	Совершенно стойкий	1
ФГП с матрицей Ti	0,001-0,005	Весьма стойкий	2
ФГП с матрицей Ti+ финишный слой с нитридом титана	<0,001	Совершенно стойкий	1

Образцы, с финишным слоем, содержащим нитрид титана, обладают большей стойкостью к коррозионным поражениям в среде синтетической морской воды.

Проведенные комплексные исследования ФГП, получаемых по разработанной технологии, показывают повышенные характеристики по сравнению с традиционными покрытиями (полученными напылением чистой фехрала и титана), в частности повышение твердости (см. результаты в таблице 29), износо- и коррозионной стойкости, с одновременным снижением пористости. Из приведенных результатов видно, что использование при

напылении композиционных порошков, полученных с использованием нанопорошков, позволяют существенно улучшить характеристики покрытий, по сравнению с покрытиями, получаемыми на основе традиционных неармированных материалов.

Созданное покрытие рекомендуется для использования в элементах запорно-регулирующей судовой арматуры (клапанах, задвижках и т.д.), а также в других ответственных деталях и узлах судового машиностроения.

5.2 Создание функционально-градиентных покрытий на основе композиционных наноструктурированных порошковых материалов путём комбинирования перспективных методов напыления

Практика показывает, что перспективными методами напыления ФГП являются МПН и ХГДН, особенно эффективным является комплексная реализация преимуществ каждого из этих методов [42, 173]. Для напыления применялась подложка из ст3. Проведенные ранее в НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей» исследования показали, что при формировании на стальных подложках одного и того же состава покрытий методами ХГДН и МПН, адгезия микроплазменных покрытий к стальным подложкам выше на 25-40%, по сравнению с покрытиями, нанесенными методом ХГДН [16]. При формировании адгезионного подслоя происходит взаимодействие между подложкой и материалом частиц, которое условно можно представить как микросварка. Детально механизм формирования адгезионного слоя с позиции теории топохимических реакций рассмотрен в работе [174]. Основным выводом является то, что высокая температура в зоне контакта при соударении частиц с основой способствует образованию прочной связи. Следовательно, оптимальным методом для создания

высокоадгезионного слоя на стальных подложках является микроплазменный. После нанесения адгезионного слоя идет формирование функциональных слоев, в которых послойно увеличивают твердость и износостойкость за счет применения композиционных армированных порошков. При непрерывном многослойном напылении микроплазменным методом затрудняется отвод тепловой энергии через подложку и происходит перегрев ранее сформированных слоёв, что приводит к охрупчиванию и появлению микротрещин в адгезионном подслое. При толщине покрытия, превышающей в 4-5 раз эквивалентный диаметр напыляемого порошка, микротрещины разрастаются, объединяются в макротрещины, что впоследствии приводит к разрушению покрытия. Установлено, что МПН невозможно сформировать ФГП толщиной более 300-350 мкм. Очевидно, что для формирования более толстого покрытия целесообразнее применять метод ХГДН, при ведении процесса температура гетерофазной струи не превышает 80-100 °С, что не приводит к перегреву и охрупчиванию адгезионного подслоя. В данном методе напыления существуют ограничения по напыляемому материалу- он должен быть пластичным, так как покрытие формируется за счет тесного соприкосновения кристаллических решеток частиц и подложки (или разных частиц) при соударении и деформировании частиц до образования металлических связей, по крайней мере, на отдельных участках пятна контакта [47]. При этом в пятне контакта не происходит плавления частицы или подложки. Такой механизм сцепления аналогичен механизму сцепления при сварке взрывом. Как правило, материалы, обладающие достаточной пластичностью для напыления методом ХГДН, имеют низкую твердость, поэтому для нанесения финишного слоя ФГП следует применять метод микроплазменного напыления, который позволяет получать покрытия на основе более твердых материалов.

Создание ФГП производится путем комбинирования представленных выше способов напыления. На первом этапе для выбранных исходных

материалов производится напыление микроплазменным способом подслоя из материала Х20Ю6ИТ, обеспечивающего высокую адгезию за счет идентичности химического состава стальной подложки и напыляемого порошка, а также достаточно высокой температуры в зоне контакта материала частиц с основой. Вторым этапом является напыление основного слоя покрытия методом ХГДН композиционного порошка системы Al-Zn-Sn, армированного тонкодисперсным порошком оксида кремния и наноразмерным порошком карбонитрида титана состава №7 таблицы 27 (стр. 135). За один проход напыляется слой толщиной 60-100 мкм. При необходимости, можно нанести за несколько проходов слой, толщиной до нескольких мм. И заключительным этапом является нанесение микроплазменным способом слоя на основе композиционного порошка системы FeCrAl/TiCN, имеющего высокую твердость и стойкость к износу.

Изображение поперечного шлифа ФГП представлено на рисунке 86.

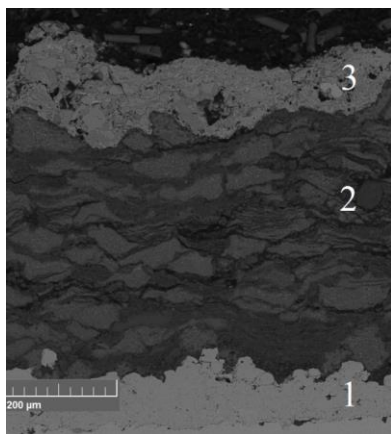


Рисунок 86. Микрофотография поперечного шлифа ФГП, полученного комбинированием методов напыления: 1-адгезионный слой из порошка марки Х20Ю6И, 2-основной слой покрытия, сформированный из композиционного порошка системы Al-Zn-Sn, армированного тонкодисперсным порошком оксида кремния и нанопорошком карбонитрида титана ХГДН, 3-функциональный слой, сформированный МПН композиционного порошка системы FeCrAl/TiCN.

Металлографические исследования микроструктуры показывают, что покрытие, полученное по описанной выше схеме, характеризуется плотным прилеганием к подложке, что обуславливает высокую адгезию, а плотный контакт слоев между собой обеспечивает высокую когезионную прочность.

Поперечный шлиф ФГП, полученного путём комбинирования методов напыления, с отдельно увеличенными областями, представлен на рисунке 87.

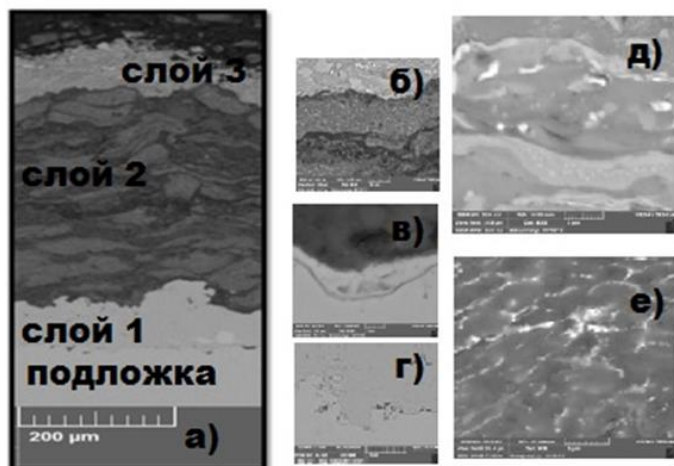


Рисунок 87. СЭМ изображение поперечного шлифа функционально-градиентного покрытия, полученного путём комбинирования методов напыления, где: а) поперечный шлиф покрытия с отмеченными зонами, б) граница между 3 и 2 слоями, в) граница между 2 и 1 слоями, г) граница между подложкой и 1 слоем, д) микроструктура слоя 3 со скоплениями армирующих наночастиц карбонитрида титана, е) микроструктура слоя 2 со скоплениями частиц диоксида титана и карбонитрида титана.

Для измерения градиента твердости по сечению покрытия, использован метод склерометрии. Изображение трёхмерной реконструкции поверхности поперечного шлифа функционально-градиентного покрытия, полученного путём комбинирования методов напыления, представлено на рисунке 88-а).

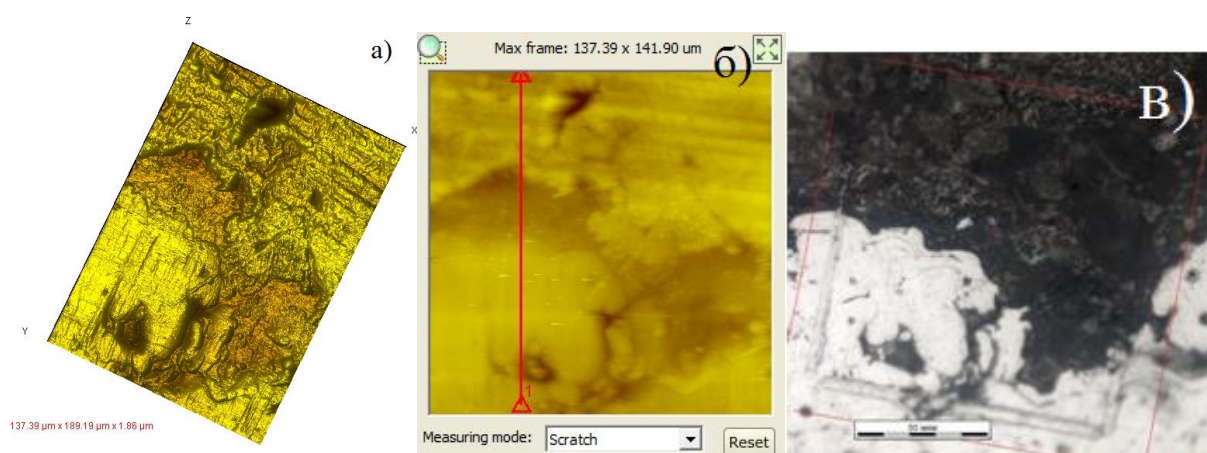


Рисунок 88. Трёхмерная реконструкция поверхности поперечного шлифа ФГП а) область сканирования 137,39 мкм×189,19 мкм× 1,86 мкм; б) отметка схемы проведения склерометрии - трека; в) изображение исследуемого участка поверхности шлифа ФГП, полученное на оптическом микроскопе

Размер области сканирования составляет 137,39x189,19 мкм. Перепад высоты - 1,89 мкм. Области ФГП, обозначенные более светлым тоном (выпуклости на рельефе) на рисунке 88-б), соответствуют областям с более высокой твердостью. Область исследования, представленная на рисунке 88- это область границы адгезионного слоя, сформированного микроплазменным напылением, с основным слоем, сформированным ХГДН.

На двухмерной схеме поверхности в интересующей области отмечается трек царапины (рисунок 88-б), которая наносится с постоянной нагрузкой, равной 50 мН.

После проведения процедуры склерометрии производится повторное сканирование области нанесения царапины и построение трехмерной реконструкции поверхности участка исследования (рисунок 89 а) с фиксированием изменения ширины царапины. При измерении твердости склерометрией с постоянной нагрузкой ширина царапины будет обратно пропорциональной твердости покрытия в месте измерения.

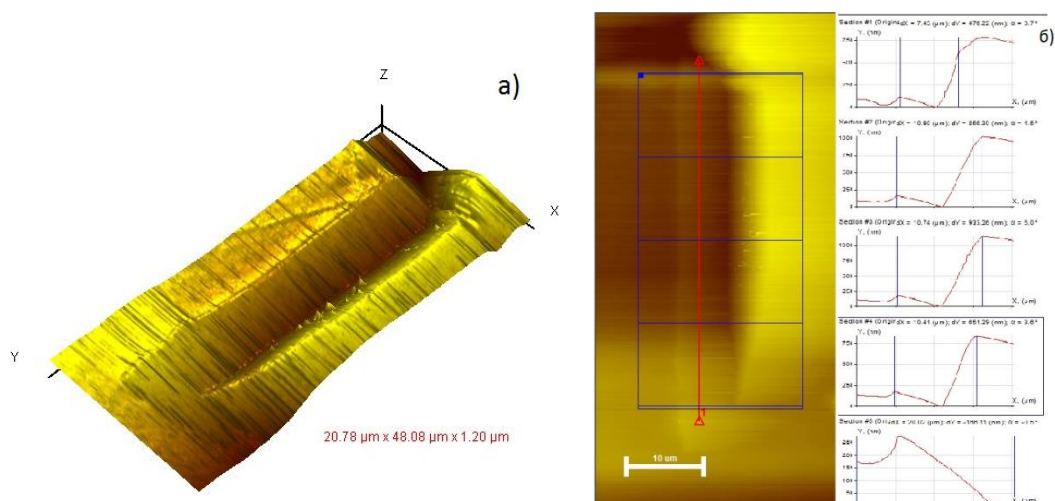


Рисунок 89. Результаты исследований твердости методом склерометрии: а)- трехмерная реконструкция области покрытия после нанесения царапины, б)- совмещение двухмерного изображения царапины с окном мультисечений.

Для численного определения твердости строят окно мультисечений с необходимой дискретностью измерений (рисунок 89-б). Дискретность построения сечений царапины определяет шаг измерения микротвердости покрытия. По ширине царапины, определяемой с помощью окна

мультисечений, рассчитывается площадь контакта в каждый момент измерения [153] и рассчитывается значение твёрдости исследуемого материала.

Результаты измерения твердости ФГП приведены в таблице 30.

Таблица 30. Результаты измерения градиента твердости ФГП, полученного путём комбинирования методов напыления.

№ изм.	Соответствие слою на рисунке 97	Расстояние от начала измерения, мкм	Твердость, ГПа
1	подложка	0	1,60
2	подложка	10	1,58
3	подложка	20	1,58
4	подложка	40	1,59
5	подложка	60	1,60
6	слой 1	70	1,55
7	слой 1	90	1,55
8	слой 1	100	1,56
9	слой 1	110	1,58
10	слой 1	130	1,56
11	слой 2	270	4,28
12	слой 2	300	4,31
13	слой 2	330	4,29
14	слой 2	360	4,30
15	слой 2	390	4,78
16	слой 3	400	6,10
17	слой 3	410	6,12
18	слой 3	430	6,07

Твердость функционально-градиентного покрытия увеличивается от адгезионного подслоя к периферийному. Так, твердость подложки и подслоя, близкого к ней по составу, практически одинакова, затем, в среднем слое покрытия, формируемом на основе композиционного порошка системы Al-Zn-Sn, армированного тонкодисперсным порошком оксида кремния и

наноразмерным порошком карбонитрида титана, замечается рост микротвердости. Пористость в слое 2 на уровне 0,8%. В поверхностном слое 3 достигаются наибольшие показатели твердости, что определяет работоспособность и стойкость всего покрытия в целом. Адгезия покрытия к подложке составила 56 МПа.

Таким образом, полученные результаты наглядно показывают возможность практической реализации разработанного способа получения толстослойных ФГП с регулируемой твердостью для обеспечения эффективной защиты элементов конструкций, работающих в условиях интенсивного износа, и пригодной для восстановления сильно изношенных деталей и узлов.

5.3 Разработка прецизионного сплава и технологии формирования износо- коррозионно- стойкого градиентного покрытия на его основе

Проведенные комплексные исследования показали реальную возможность расширения круга материаловедческих задач, которые могут быть успешно решены при использовании композиционных покрытий. Однако это требует разработки новых составов сплавов с более широким спектром эксплуатационных характеристик, разрабатываемых с учетом специфики используемых методов скоростного гетерофазного переноса.

Разработка новых материалов, обеспечивающих эффективную защиту от механических и тепловых воздействий, агрессивных химических реагентов и биоповреждений, направлены на последовательное решение двух взаимосвязанных научно-технических задач:

1. Разработка прецизионных сплавов на основе Fe, Ni, Co, Cu, Nb с особыми свойствами, предназначенных для реализации

микрометаллургических процессов получения функциональных покрытий на основе порошковых материалов (методом гетерофазного переноса) [175].

2. Разработка способов получения износостойких функционально-градиентных покрытий для эффективной защиты ответственных узлов современного машиностроения [176].

Первая задача относится к разработке прецизионных сплавов, в частности на основе системы никель-хром, работающих в широком диапазоне температур и предназначенных для реализации микрометаллургических процессов получения функциональных покрытий на основе порошковых материалов (методом гетерофазного переноса) с высокой микротвердостью. Микротвердость одна из основных физико-механических характеристик, определяющая срок службы изделий при внешних механических воздействиях. Базовая система никель-хром является весьма перспективной как с точки зрения матричного материала, так и с точки зрения достижения высокого уровня эксплуатационных свойств, в том числе для работы при повышенных температурах до 400 °С и устойчивости к термоциклической усталости. Практика показывает, что, микротвердость покрытий из известных сплавов не превышает 2 ГПа и существенно уменьшается при нагревании и охлаждении, что исключает их практическое применение в широком интервале работающих температур.

Техника сегодняшнего дня требует повышения микротвердости материалов, используемых для изготовления изделий, работающих в жестких условиях эксплуатации, до значений 3-4 ГПа, в том числе при воздействии высоких и низких температур. Техническим результатом изобретения [175] является разработка сплава, позволяющего получать порошковые композиции и функциональные покрытия на их основе с микротвердостью не ниже 4,0 ГПа. Двойная система Ni - основа и 12-18% Cr является оптимальной пластичной матрицей для введения технологических добавок марганца и кремния. Сплав системы никель-хром имеет высокое межфазное натяжение (до 22 Дж/м²), что

не позволяет устойчиво получать порошки методом высокоскоростного распыления расплава, а так же функциональные покрытия методами гетерофазного переноса. Специфика легирования заключается во введении двух лигатур в виде устойчивых интерметаллических соединений: Mn_2Si и Mn_2Sn . Их введение в шихту проводится отдельно, а в конечном составе сплава производится суммирование количества Mn, входящего в каждый из интерметаллидов. Экспериментально установлено, что наиболее эффективное снижение межфазного натяжения до требуемых значений - менее $1,0 \text{ Дж/м}^2$, обеспечивающих получение качественного покрытия достигается за счет комплексного введения марганца и кремния в сумме 6-9% при соотношениях $Mn:Si=5:1$. Это соотношение соответствует устойчивому соединению Mn_2Si при соответствующих содержаниях Mn - (5,0-7,5)% и Si - (1,0-1,5)%. В четырехкомпонентный сплав на основе Ni и Cr - (12,0-18,0)%; Mn - (5,0-7,5)%; Si - (1,0-1,5)% для расширения интервала температурной стабильности в области положительных температур (до 400°C) и отрицательных температур (до -40°C) дополнительно вводится вольфрам в количестве 0,8-2,5%.

Однако, достигая высокие технологические свойства при получении покрытий методом гетерофазного переноса, композиция- основа Ni; (12,0-18,0%) Cr; (7,0-10,5%) Mn; (1,0-1,5%) Si; (0,8-2,5%) W; (2,0-3,0%) Sn не обеспечивает требуемой микротвердости, которая не превышает 2 ГПа. Для повышения микротвердости, дополнительно введен упрочняющий компонент-рений в количестве (0,9-1,8)%. Эффект упрочнения наблюдается с 0,9% Re, при этом микротвердость достигает 4,0 ГПа. При 1,8% Re микротвердость возрастает до 4,6 ГПа, но при увеличении содержания рения более 1,8% наблюдается образование трещин в функциональных покрытиях. Введение указанных добавок очищает сплав от неметаллических включений и обеспечивает устойчивость протекания процессов нанесения функциональных покрытий. Это возможно, если при комплексном введении указанных редкоземельных элементов (РЗЭ) их количество не превышает в сумме 1,8%.

Выплавка разработанного сплава осуществляется с помощью высококачественной установки типа УИП16-10-003 в алундовых тиглях N4. Последовательность введения компонентов следующая: Ni→ Cr→ (Mn₂Si)→> (Mn₂Sn)→ W→ Re→ (Ce-La-Y). Оптимальный состав сплава, мас. % Cr - 18,0; Mn - 10,5; Sn - 3,0; Si - 1,5; W - 2,5; Re - 1,8; Ce - 0,6; La - 0,5; Y - 0,7; Ni – остальное. После получения слитка производилось его дробление до гранул фракции 5-7 мм с помощью щековой дробилки типа ДЩ-4, а гранулы в свою очередь измельчались до фракции 40-60 мкм на дезинтеграторе типа Деци-15 в среде аргона при скоростях вращения роторов 12000 об/мин. В процессе дезинтеграторной обработки происходит измельчение порошка и активация его поверхности, во избежание окисления, обработку производят в среде аргона. Изображение шлифа частиц порошка сплава на основе системы никель-хром представлено на рисунке 90.

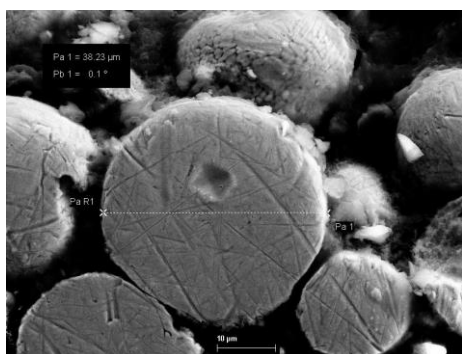


Рисунок 90. Изображение шлифа частицы порошка сплава на основе системы никель-хром. Диаметр частицы определен как 38,23 мкм.

Микротвердость частиц порошка составляет 4,2 ГПа.

Нанесение покрытий из порошка с более высокой микротвердостью вызывает значительные технологические трудности и не обеспечивает сочетания высокой адгезионной и когезионной прочности. Это потребовало разработки новых технических решений. В результате разработана технология, защищенная патентом РФ №2551037 [176], с использованием метода ХГДН.

Техническим результатом является получение ФГП с равномерным повышением твердости от адгезивного слоя к поверхностным слоям. Требуемый градиент обеспечивается за счет изменения состава газа,

осуществляющего гетерофазный перенос напыляемых металлических частиц и формирование покрытия. При увеличении объемного содержания реакционного газа (кислорода или азота) в газовой смеси увеличивается количество абсорбированных частиц. Хром реагирует с кислородом, в результате чего образуются включения более твердого оксида на поверхности напыляемых частиц. Тем самым, до покрытой адгезивным слоем подложки доносятся частицы исходного порошка с тонкой оксидной пленкой на поверхности. При соударении частиц с подложкой либо с предыдущим слоем напыленных частиц происходит экструзия пленки, и в толще покрытия остаются наноразмерные образования оксида хрома. Повышение процентного содержания последних ведет к повышению интегральной твердости напыляемого слоя. Регулируя соотношение газов, осуществляется получение слоев покрытий с необходимыми твердостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Подвод газа к напыляющему рабочему органу осуществляется от двух автономно работающих баллонов с аргоном и кислородом. Нанесение функционально-градиентного покрытия из порошка сплава на основе системы никель-хром, описанного выше, осуществляется с помощью метода ХГДН на установке Димет-403. Схема ведения процесса напыления ФГП на установке Димет-403 представлена на рисунке 91. В начале процесса в рабочую зону поступает инертный газ (аргон), при этом из дозатора поступает дисперсный порошок сплава, обеспечивая прочное сцепление с металлической подложкой.

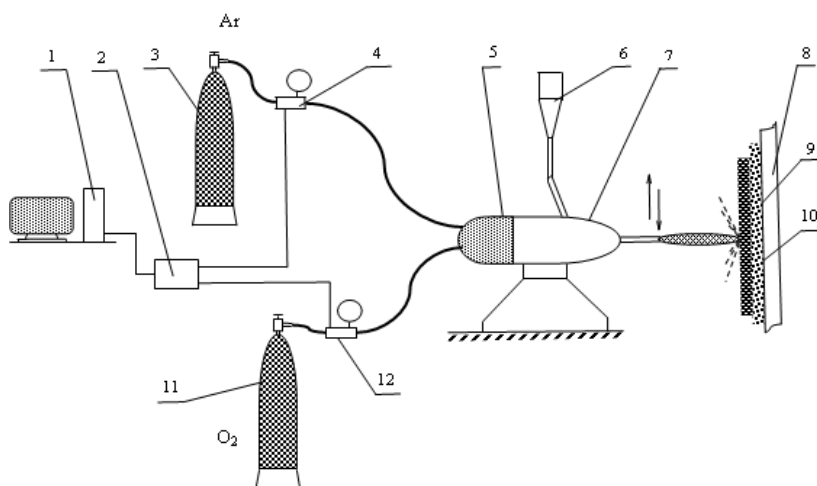


Рисунок 91. Принципиальная схема предлагаемого способа получения функционально-градиентных покрытий, где 1 – персональный компьютер; 2 – контроллер; 3 – баллон с инертным газом; 4 – автоматический регулятор подачи газа; 5 – автоматический газовый смеситель; 6 – порошковый дозатор; 7 – рабочий орган установки ХГДН; 8 – металлическая подложка; 9 – адгезивный подслой; 10 – слой функционально-градиентного покрытия; 11 – баллон с реакционным газом; 12 – автоматический регулятор подачи газа.

После образования адгезивного подслоя включается подача в рабочую зону реакционного газа (кислорода). Регулировка состава газовой смеси осуществляется по экспоненциальному закону (рисунок 92), оптимальный состав с точки зрения достижения максимальной микротвердости на периферийных слоях 84% Ar: 16% O₂.

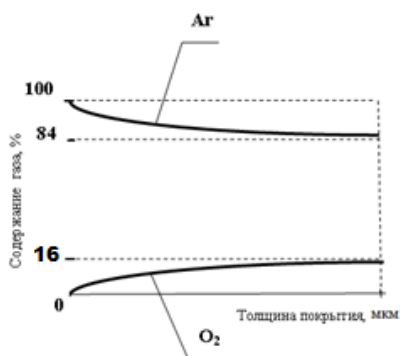


Рисунок 92. Режим подачи рабочего и реакционного газов при напылении ФГП.

При большем, чем 16% O₂ в газовой смеси процесс окисления резко интенсифицируется, утолщается оксидный слой, и напыления частиц не происходит.

Изображение поперечного шлифа ФГП, сформированного ХГДН порошка сплава на основе системы никель-хром, представлено на рисунке 93.

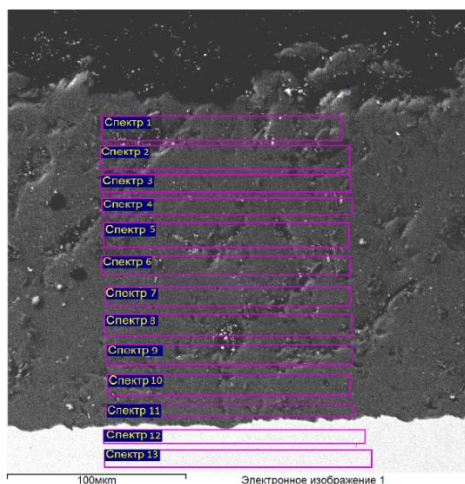


Рисунок 93. Поперечный шлиф ФГП на основе порошка сплава системы никель-хром.

Послойный фазовый анализ показал содержание фазы Ni_2Cr в адгезивных слоях 54,2% и Cr_2O_3 16,2% на поверхности покрытия. При этом микротвердость составила 4,2 и 7,5 ГПа соответственно. Результаты исследований приведены в сводной таблице 31.

Таблица 32. Результаты исследования свойств ФГП на основе порошка сплава системы никель-хром.

№ п/п	Спектр, рисунок 93	Фазовый состав, % вес.		Твердость, ГПа	Пористость, %
		Ni_2Cr	Cr_2O_3		
1	12	0	0	1,6	0
2	11	54,2	0	4,2	0,4
3	10	51,8	4,2	5,1	0,4
4	9	48,4	8,6	5,9	0,4
5	8	42,9	10,4	6,4	0,5
6	7	39,7	12,5	6,9	0,5
7	6	36,4	14,6	7,0	0,7
8	5	34,1	15,1	7,2	0,8
9	4	34,8	15,6	7,3	0,8
10	3	35,2	15,8	7,4	0,8
11	2	34,2	16,1	7,5	0,8
12	1	33,9	16,2	7,5	0,9

С повышением содержания кислорода при напылении повышается содержание оксида хрома в формируемых слоях, вследствие чего повышается твердость покрытия.

Результаты измерения износостойкости приведены в таблице 32.

Таблица 32. Таблица результатов исследования износостойкости покрытий

№ п/п	Материал покрытия	Относительный весовой износ
1	Покрытие на основе традиционного никелевого порошка	1
2	Покрытие на основе сплава никель-хром	0,6
3	ФГП на основе сплава никель-хром	0,4

* - за единицу принят весовой износ покрытия на основе традиционного никелевого порошка, равный 113 мг за цикл испытания

Проведенные испытания на коррозионную стойкость полученных покрытий позволяют охарактеризовать их как относящиеся к классу II «Весьма стойкий».

Испытания на термоциклическую усталость показали работоспособность покрытия в области температур от -40 до 400 °С.

Покрытие может быть рекомендовано для пар трения с возможностью экстренного торможения, в насосных системах, элементах энергетических систем и криогенной техники.

Выводы по Главе 5

На основании проведенных исследований выработан комплекс технологических операций, позволяющих осуществить нанесение функционально-градиентных покрытий с использованием композиционных порошков на основе Ti и Fe-Cr-Al с уникальным сочетанием свойств: адгезия 58 МПа, твердость 10 ГПа и скорость коррозии <0,001.

Для создания толстослойных функционально-градиентных покрытий разработан технологический подход, основанный на комбинировании МПН и ХГДН композиционных наноструктурированных порошков. Твердость ФГП увеличивается от адгезионного слоя к периферийному с 1,55 до 5,07 ГПа, при толщине до нескольких десятков мкм и адгезии 56 МПа.

В ходе исследований разработан прецизионный сплав [175] на основе системы никель-хром, позволяющий получать порошковые композиции и функциональные покрытия на их основе с микротвердостью 4,2 ГПа, в том числе при воздействии высоких и низких температур.

В результате исследований разработана технология, защищенная патентом РФ №2551037 [176], с использованием метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления. Техническим результатом является получение ФГП с равномерным повышением твердости от адгезивного слоя к поверхностным слоям за счет формирования частиц оксида хрома в процессе напыления порошка из сплава системы никель-хром. Разработанная технология позволяет формировать функционально-градиентное покрытие с повышением твердости с 4,2 до 7,5 ГПа, уровнем пористости ниже 0,9% и коррозионной стойкостью на уровне II класса «Весьма стойкости». Износостойкость функционально-градиентного покрытия в два раза выше износостойкости покрытия, напыляемого на основе порошка никель стандартным методом.

Комплексное исследование процесса создания функционально-градиентных покрытий проводилось в рамках государственного контракта № 12411.1007499.09.155 от 18 сентября 2012г. с Министерством промышленности и торговли Российской Федерации. Разработанные способ получения износостойких функционально-градиентных покрытий [166] и сплав на основе никеля [177] выступали целевыми индикаторами выполнения указанной опытно-конструкторской работы.

Глава 6. Практическая реализация результатов работы

В данной главе представлены примеры реального применения результатов исследования технологии создания композиционных наноструктурированных порошков и функционально-градиентных покрытий, нанесенных на изделия машиностроения. На основании приведенных в диссертационной работе исследований разработаны и оформлены технологические инструкции и руководящие документы на освоенные технологические процессы получения исходных композиционных материалов и нанесения функциональных покрытий на их основе. Их краткое описание приведено во второй части главы.

6.1 Создание, не имеющих аналогов, конструкционно-функциональных элементов на базе наноструктурированных покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления

В рамках договора №13306/261-2014/79 с АО «ЦТСС» КБ «Армас» был проведен анализ и выбор судовой арматуры, требующей нанесения износостойких и коррозионностойких покрытий и изготовление опытных образцов конструкционно-функциональных элементов на базе наноструктурированных композиционных покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления. На основании проведенного анализа были выбраны 3 модификации клапанов запорной арматуры морской техники и определены поверхности для нанесения покрытий:

-седло корпуса и тарелка клапана 528-3М.129 (изготавливается из сплава бронзы марки БрАЖНМц 9-4-4-1);

-седло корпуса клапана и тарелка клапана 521-35.3282 (изготавливаются из сплава бронзы марки БрАЖНМц 9-4-4-1);

-седло корпуса и тарелка клапана 521-03.516 (изготавливаются из сплава 3М).

На экспериментальном участке НИЦ «Курчатовский институт»- ЦНИИ КМ «Прометей» были изготовлены опытные образцы конструкционно-функциональных элементов, имитирующих клапаны запорной арматуры, с наноструктурированным покрытием, нанесенным методом ХГДН. Покрытия наносились на кольцевую, контактную поверхность имитаторов тарелок запорных клапанов. После нанесения покрытий, поверхность образцов проходила механическую обработку для получения ровной поверхности и обеспечения герметичности узла запорного клапана.

Для напыления покрытия был использован композиционный порошок системы «БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5/(электрокорунд+нанорамерный карбид вольфрама)», полученный методом высокоскоростного механосинтеза [160].

На рисунке 94 а) представлен внешний вид имитатора тарелки клапана. На рисунке 94 б) представлен внешний вид имитатора тарелки с покрытием на основе бронзы после механической обработки.



Рисунок 94. Имитатор тарелки клапана без покрытия а) и с покрытием на основе бронзы б).

Характеристики функционального композиционного наноструктурированного покрытия, напыленного на контактные поверхности образцов, приведены в таблице 33.

Таблица 33. Характеристики функционального покрытия, полученного ХГДН порошкового материала системы «БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5/ (электрокорунд+нанорамерный карбид вольфрама)»

Порошковый материал	Характеристика покрытия		
	Толщина, мкм	Коррозионная стойкость, балл	Твердость HV
«БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5/(Al ₂ O ₃ +наноWC)»	695	2	570

Нанесенные покрытия прошли ударно-циклические испытания на установке Instron electropuls E1000 (рисунок 95). Покрытия обеспечивают ресурс работы узла запорного клапана не менее 6000 циклов открытия – закрытия, сохраняя герметичность после воздействия виброударных нагрузок, осевая нагрузка которых при наработке цикличности составляла:

- узел затвора клапана 528-3М.129 - 170±10 кгс;
- узел затвора клапана 521-03.516 - 600±20 кгс;
- узел затвора клапана 521-35.3282 - 780±20 кгс.

Достигнутые высокие характеристикам указывают на возможности существенно более широкого спектра применения разработанных покрытий прежде всего в судовом машиностроении в элементах трубопроводной и вентиляционной арматуры, палубных конструкций, опорных блоках.



Рисунок 95. Фотографии опытных образцов, закрепленных на испытательной установке Instron electropuls E1000.

Разрабатываемые износ- и коррозионностойкие наноструктурированные покрытия и технологии планируются для реального применения на российских предприятиях, таких как ОАО «Балтийский завод», ФГУП ОАО «Северная

верфь», ФГУП «Средне-Невский судостроительный завод», ОАО «Адмиралтейские верфи», ЦКБ «Рубин», ЗАО «Пелла-Фиорд», и т.д.

Разработанные покрытия, нанесенные и наноструктурированных композиционных порошков систем (металл-металл, металл-оксид, металл-карбид, металл-углерод и металл-нитрид), позволят обеспечить увеличение (не менее чем в 2 раза) срока службы изделий при работе в экстремальных условиях эксплуатации (Приложение А).

Кроме этого, по мнению судостроителей, разработанные покрытия позволят устранять повреждения механизмов, полученных в процессе эксплуатации, непосредственно на ремонтных заводах без докования за счёт использования мобильных технологических модулей. Повышенные эксплуатационные характеристики обеспечат конкурентоспособность указанного продукта перед отечественными и зарубежными аналогами. Разработанные материалы и изделия на их основе могут быть реализованы на внутреннем и внешнем рынках после организации опытно-промышленного производства. Для этого в рамках данной работы разработана соответствующая регламентирующая документация.

6.2 Разработка практических рекомендаций по повышению коррозионной стойкости композиционных покрытий для продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза

Основываясь на экспериментально установленной возможности повышения коррозионной стойкости композиционных наноструктурированных титановых покрытий за счет применения в качестве армирующей компоненты принципиально нового материала- плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама, были разработаны рекомендации по нанесению функционального покрытия с повышенной коррозионной

стойкостью для оценки возможности продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза выполненного из ВТ 1-0 и входящего в состав опытной установки производства полиэфирэфиркетона. Данная установка разрабатывалась для организации малотоннажного производства полиэфирэфиркетона в рамках НИОКР, шифр «ПЭЭК», выполняемой ИХФ РАН по заказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации. Нанесение композиционного наноструктурированного покрытия на основе титановой матрицы производилось методом микроплазменного напыления на внутреннюю сторону корпуса реактора для исследовательского синтеза $V=0,063 \text{ м}^3$, а также рубашки и штуцеров подвода теплоносителя. Толщина наносимого покрытия находилась в рамках 200-400 мкм, твердость составила 864 HV, скорость коррозии 0,001 мм/год.

Разработанные практические рекомендации по повышению коррозионной стойкости композиционных покрытий за счет применения плакированного нанопорошка карбида вольфрама в качестве армирующего компонента в титановой матрице применены для продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза, по оценке ИХФ РАН минимум на 5 лет (Приложение Б).

6.3 Разработка рекомендаций по практическому использованию вновь созданных композиционных порошков и покрытий на их основе для роботизированных участков ведения восстановительных работ на узлах трения тяжелой строительной техники

На основе разработанного в рамках настоящей диссертационной работы способа получения износостойкого градиентного покрытия [176] были разработаны рекомендации по практическому использованию

композиционных наноструктурированных порошков для нанесения функциональных покрытий для восстановления изношенных деталей и узлов. Совместно с ООО «ИТ «Концепт» (Приложение Г) разработано промышленное программное обеспечение и прикладные системные приложения для роботизированных участков ведения восстановительных работ на узлах трения. Использование роботизированного комплекса, оснащенного данным видом программного обеспечения, позволяет повысить производительность участка напыления, качество предоставляемых услуг по напылению и полностью автоматизировать процесс, что положительно сказывается на себестоимости продукции.

Внедрение указанной технологии на ремонтно-восстановительном участке ОАО СУ №2 (Приложение В) открыло возможность восстановления строительных машин и механизмов в полевых условиях, что значительно снизило потребность в транспортировке негабаритной техники на ремонтные базы, расположенные в крупных городах и как следствие, значительно сократило продолжительность её ремонта. С применением роботизированной технологии на участке роботизированного напыления в полевых условиях были восстановлены ответственные узлы экскаватора Komatsu PC-200, бульдозера Komatsu D 65-EX15, используемых для прокладки газопровода. В настоящее время в условиях строительства магистральных газопроводов находятся в эксплуатации 7 единиц строительной техники с деталями, восстановленными предложенной технологией. Отказов техники по причине выхода из строя восстановленных деталей не произошло.

6.4 Разработка руководящих документов (технологических инструкций) на технологии нанесения покрытий

Учитывая комплексность решаемых задач, в результате исследований, представленных в диссертационной работе, проведенных в рамках ОКР по ГК № 13411.1007499.09.045 от 20.03.2013 г. «Разработка новой технологии сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения износ- и коррозионностойких покрытий для систем перспективной гражданской морской техники с использованием нового поколения композиционных порошковых материалов» разработаны технологические инструкции на процессы получения конгломерированных порошковых материалов с использованием метода грануляции нанопорошков №35.378.03.14.ТИ от 25.06.2014г.; получения композиционных армированных порошковых материалов №35.378.02.14.ТИ от 25.06.2014 г.

Технологические инструкции регламентируют технологии получения композиционных наноструктурированных материалов для напыления износ- и коррозионностойких композиционных покрытий, предназначенных для применения на судах, в качестве защиты от износа и коррозии ответственных элементов трубопроводной арматуры (вентиляционной арматуры, клапанов, кранов, затворов, втулок и т.д.), а также могут быть использованы для защиты от коррозии элементов портовых стальных конструкций, корпусов кораблей, палуб кораблей, опорных блоков платформ.

«Компьютеризированная технология получения композиционных армированных порошковых материалов» (№35.378.02.14.ТИ от 25.06.2014 г) регламентирует получение композиционных порошков в качестве исходных материалов используются порошки металлической матрицы и неметаллического упрочняющего компонента. При этом в качестве исходного материала для металлической матрицы применяют порошок микронного

размера на основе алюминия Al, бронзы и нержавеющей стали. В качестве армирующей компоненты применяют наноразмерные неметаллические порошки тугоплавких соединений (карбиды, оксиды, нитриды, карбонитриды) – карбид вольфрама WC, оксид алюминия Al_2O_3 , нитрид титана TiN_3 , карбонитрид титана TiCN, электрокорунд.

В ходе работ был разработан и апробирован компьютеризированный технологический процесс получения композиционных армированных порошков.

Технический эффект: компьютеризированный процесс получения дисперсных материалов в виде композиционных армированных порошков.

Перспективное направление применения: использование в процессе сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

«Технология получения конгломерированных порошковых материалов с использованием метода грануляции нанопорошков» (№35.378.03.14.ТИ от 25.06.2014г) основывается на описанном в работе способе [166], но отличается возможностью получения плотно агломерированных порошковых материалов на базе системы металл-карбонитрид титана, позволяющих получать на их основе покрытия с высокими механическими характеристиками и низкой пористостью (до 2%) традиционными методами напыления. В цикл получения наноструктурных материалов дополнительно введена стадия уменьшения пористости материала путем ударно-динамического воздействия в аттриторной установке. Успех в реализации технологической схемы определяется оптимизацией основных параметров процесса упрочняющей обработки: скорости вращения чашек и времени обработки.

Инструкция устанавливает порядок выполнения операций опытно-промышленного технологического процесса получения конгломерированных порошковых материалов, требования к материалам и оборудованию, методы контроля порошков, а также общие требования безопасности при подготовке и проведении работ.

Технический эффект: получение наноструктурированного конгломерированного порошкового материала.

Перспективное направление применения: нанесение покрытий методами газодинамического и газотермического напылений.

В результате исследований, представленных в диссертационной работе и проведенных в рамках ОКР по ГК № 12411.1007499.09.155 от 18.09.2012 г. «Разработка технологий создания надёжных способов антикоррозионной защиты нового поколения высокопрочных сталей, обеспечивающих срок службы судов и объектов морской техники без докования не менее 50 лет при работе в экстремальных условиях эксплуатации» разработаны технологические инструкции на процессы нанесения наноструктурированных антикоррозионных покрытий методами сверхзвукового гетерофазного переноса (ХГДН) и микроплазменного напыления для работы в экстремальных условиях эксплуатации» №35.343.02.13.ТИ от 01.07.2013 г. и на перспективный метод механосинтеза для получения химически активных композиций системы металл-карбид для нанесения покрытий № 35.343.05.13.ТИ от 01.07.2013.

«Технологическая инструкция на перспективный метод механосинтеза для получения химически активных композиций системы металл-карбид для нанесения покрытий» (№ 35.343.05.13.ТИ от 01.07.2013.) распространяется на перспективный метод механосинтеза для получения композиций на основе системы металл-карбид для создания износо- и коррозионностойких наноструктурированных покрытий с высокими рабочими характеристиками, функционально-градиентных покрытий для изделий перспективных судов и объектов морской техники для работы в экстремальных условиях эксплуатации, наноструктурированных покрытий с использованием установок ХГДН и МПН.

Рекомендуется для использования предприятиями располагающими соответствующим оборудованием. Инструкция устанавливает порядок выполнения операций опытно-промышленного технологического процесса получения химически активных композиций, требования к материалам и

оборудованию, методы контроля порошков, а также общие требования безопасности при подготовке и проведении работ.

«Технологическая инструкция на технологию нанесения наноструктурированных антикоррозионных покрытий методами сверхзвукового гетерофазного переноса (ХГДН) и микроплазменного напыления для работы в экстремальных условиях эксплуатации» (№35.343.02.13.ТИ от 01.07.2013 г.) устанавливает содержание технологического процесса нанесения многофункциональных покрытий на металлическую основу. В качестве напыляемых материалов используются порошки аморфных сплавов системы (Al-Zn-Sn-Ce и Fe-Cr-Al-Ce), квазикристаллические соединения системы (Al-Fe и Al-Cu-Fe) и интерметаллиды (типа алюминиды и никелиды), оксиды алюминия, циркония и хрома дисперсностью 20-100 мкм без признаков окисления.

Благодаря использованию разработанных технологий и материалов могут быть созданы конкурентоспособные изделия с существенно более высоким (не менее чем в 2 раза) сроком службы при работе в экстремальных условиях эксплуатации, в т.ч. при воздействии низких температур:

- Элементы двигательных установок;
- Пары трения газотурбинных установок морской техники;
- Износо- коррозионностойкие покрытия для ответственных элементов морской техники;
- ГТУ средней мощности;
- Изделия движительно-рулевого комплекса;
- Теплообменники, уплотнения, подшипники и узлы трения для перспективных судов и объектов морской техники.

В результате исследований, представленных в диссертационной работе и проведенных в рамках ОКР по ГК № 13411.1007499.09.045 от 20.03.2013 г., по разработке роботизированной технологии получения функционально-градиентных износо- и коррозионностойких покрытий с использованием ХГДН

выпущен руководящий документ (РД) на нанесение покрытий «Роботизированная технология получения функционально-градиентных покрытий с использованием сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления» № РД5.УЕИА.3653-2014 части 2 и 1 [178, 179].

Действие РД распространяется на технологию нанесения методом ХГДН покрытий системы металл-металл, металл-оксид, металл-карбид нанесенных с помощью порошковых материалов нового поколения, обеспечивающих защиту от износа и коррозии ответственных элементов трубопроводной арматуры (вентиляционной арматуры, клапанов, кранов, затворов, втулок и т.д.), а также для защиты от коррозии элементов портовых стальных конструкций, корпусов кораблей, палуб кораблей, опорных блоков платформ.

В РД обоснованы необходимые нормативные документы по использованию исходных материалов, технологического и диагностического оборудования, а также требования по технике безопасности. В приложениях к РД дается перечень порошковых материалов и требования к ним, параметры технологических режимов нанесения покрытий методом ХГДН, определение прочности сцепления покрытия с основным металлом.

Выводы по Главе 6

Таким образом, спектр практической реализации результатов работы весьма разнообразен и не ограничивается приведенными примерами. Получены положительные результаты при восстановлении и ремонте: узлов затворов судовой трубопроводной арматуры; строительной техники (восстановление узлов бульдозера Komatsu D65 – EX, ремонте экскаватора Komatsu PC-200), аппаратов химической промышленности (титанового реактора синтеза, входящего в состав опытной установки производства полиэфирэфиркетона). Кроме того, данные, полученные при разработке композиционных порошков

методами механосинтеза, позволяют применять новые материалы для выполнения весьма актуальных задач в области аддитивных технологий.

Заключение

Разработанные технологические принципы формирования износостойких градиентных покрытий на базе вновь созданных наноструктурированных композиционных порошковых материалов позволяют выполнять широкий спектр задач, как для получения новых изделий, так и для проведения ремонтно-восстановительных работ различных узлов машиностроительной техники. Кроме того, разработанный комплекс технологических приемов получения композиционных порошков весьма перспективен для выполнения актуальных задач для получения материалов в области аддитивных технологий.

Результаты проведенных исследований, представленных в диссертационной работе, соответствуют поставленной цели и задачам:

1. На основании анализа научно-технической и патентной литературы обоснован выбор состава матричных и наноразмерных армирующих компонентов для получения композиционных порошков и технологии получения на их основе функциональных покрытий методами газотермического напыления.

2. Установлены технологические режимы механосинтеза композиционных порошков на основе металлов и сплавов широкого промышленного применения, армированных наноразмерными и тонкодисперсными оксидами, карбидами, нитридами и карбонитридами металлов. Разработаны технологические инструкции на процессы получения композиционных порошков.

3. Выявлено влияние состава и структуры композиционных порошков на физико-механические и коррозионные свойства получаемых покрытий. На примере системы Ti/ TiCN показано, что микроплазменное и сверхзвуковое

«холодное газодинамическое напыления позволяют сохранить наноструктуру исходного порошка, снижая при этом пористость в покрытии с 9 % до 1,5% и повышая твердость с 4 ГПа до 12 ГПа по сравнению с напылением традиционного титанового порошка.

4. Установлена возможность повышения коррозионной стойкости композиционных покрытий на основе титановой матрицы за счет применения в качестве армирующих компонент плакированного титаном нанопорошка карбида вольфрама.

5. Предложен и впервые получен композиционный армированный порошок на основе пластичной бронзовой матрицы и твердофазных включений тонкодисперсного порошка электрокорунда и наноразмерного порошка карбида вольфрама. Оформлен патент Российской Федерации.

6. Предложен и впервые получен композиционный наноструктурированный порошковый материал на основе нанопорошков алюминия и карбонитрида титана с низкой пористостью гранул, что позволяет напылять на его основе покрытия с равномерной твердостью на уровне 14 ГПа и пористостью ниже 1%. Оформлен патент Российской Федерации.

7. Оптимизирован состав сплава на основе системы Ni-Cr для получения матричного порошка для сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления покрытий с рабочими температурами до 400 °С, что необходимо для использования в узлах трения с возможным экстренным торможением. Оформлен патент Российской Федерации.

8. Предложен и впервые опробован способ сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления с применением смеси реакционного и инертного газов для получения композиционных частиц на основе сплава Ni-Cr с образующимися на поверхности Cr_2O_3 , что позволяет повысить твердость напыляемого покрытия до 7,5 ГПа. Оформлен патент Российской Федерации.

9. Показана возможность формирования функциональных и функционально-градиентных износостойких покрытий с регулируемой

микротвердостью с использованием методов газотранспортного и гетерофазного переноса. Разработаны руководящие документы на компьютеризированные технологии напыления функциональных покрытий.

10. Предложен комбинированный метод нанесения покрытий, сочетающий микроплазменное и сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление и рекомендуемый для получения толстых (до нескольких десятков мм) функциональных покрытий и проведения ремонтно-восстановительных работ.

11. Проведено комплексное исследование структуры и свойств полученных композиционных покрытий и даны рекомендации по их практическому использованию.

12. Показаны конкретные примеры практической реализации результатов работы в изделиях машиностроения в соответствии с разработанными руководящими документами и технологическими инструкциями.

Перечень сокращений

PVD- physical vapor deposition

CVD- chemical vapor deposition

ГТН- газотермическое напыление

МПН- микроплазменное напыление

ХГДН- сверхзвуковое «холодное» газодинамическое напыление

КМ- композиционный материал

УДА- ударно- дезинтеграторно- активаторная обработка

ФГМ- функционально-градиентные материалы

ФГП- функционально-градиентные покрытия

БЭТ- метод измерения удельной поверхности, предложенный Брунауэром, Эмметом и Тейлором

СЭМ- сканирующая электронная микроскопия
 нано-WC- нанопорошок карбида вольфрама
 микро-WC- микронный порошок карбида вольфрама
 нано- Al_2O_3 - нанопорошок корунда

Список литературы

1. В.А. Рогов, В.В. Соловьев, В.В. Копылов. Новые материалы в машиностроении. Москва : Учебное пособие, 2008.
2. The role of nano-particles in the field of thermal spray coating technology. Siegman S., Leparoux M., Rohr L. Dublin, Ireland : Proc. of SPIE Nanotechnology and Nanophotonics, 2005 г., стр. 224-231.
3. Performance of plasma sprayed nanostructured and conventional coating. Chawla V., Sidhu B.S., Puri D., Prakash S. Vol.44, 2008 г., Journal of the Australian Ceramic Society, Т. №2, стр. 56-62.
4. Development and implementation of plasma sprayed nanostructured ceramic coating. Gell M. et. al. 146, 2001 г., Surface and Coatings Technology, стр. 48-49.
5. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. Санкт-Петербург : Профессия, 2008. стр. 560.
6. М.В. Григорьев, Е.И. Степанов, В.И. Кирко. Влияние добавок ультрадисперсного Al_2O_3 на физико-химические свойства корундовой керамики. Журнал НГУ. 2008 г., №1, стр. 162-167.
7. Глухов В.В. Особенности присоединения России к ВТО. Экспертный союз. 2011 г., №2, стр. 9-13.
8. Электронный ресурс. Режим доступа <http://ssnab74.ru/content/36>. дата обращения 02.03.2017 г.
9. В.И. Марголин, В.А. Жабрев, Г.Н. Лукьянов, В.А. Тупик. Введение в нанотехнологию. Санкт-Петербург : Лань, 2012. стр. 448. Учебники для вузов. Специальная литература.
10. В.М. Зинченко. Инженерия поверхности зубчатых колес методами химико-термической обработки. Москва : Издательство МГТУ им Н.Э. Баумана, 2001. стр. 302.
11. Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Нежурин И.П., Новиков В.С., Рыжов Н.М. Производство зубчатых колёс газотурбинных двигателей. Москва : «Высшая школа», 2001. стр. 495.
12. Application of uniform prescription design in studing of wear resistant coating in plasma spraying. S.C. Fan, X.H. Wang, J.J. Zhang, J.M. Wan. №5, Sin : Acta Met, 1999 г., Т. 12, стр. 765-770.

13. Корпорация "Buser". Материалы интернет-ресурса. Ресурс корпорации. [В Интернете] 1.3, Buser, 21 04 2015 г. [Цитировано: 03 02 2017 г.] <http://www.buser-ot.och>.

14. Williams, A. Mc. Report Code: AVM015G. High-Performance Ceramic Coatings: Markets and Tehnologies Publshed. [В Интернете] Mc Williams, 1 январь 2014 г. [Цитировано: 21 апрель 2015 г.] <http://www.bccesearch.com/market-research/advanced-materials/ceramic-coatings-markets-avm015.html>.

15. Б.Н. Арзамасов, В.А. Брострем, Н. А. Буше и др. Конструкционные матераилы. Справочник. [ред.] Б.Н. Арзамасов. Москва : Машиностроение, 1990. стр. 688.

16. Б.В. Фармаковский, И.В. Улин. Функциональные материалы и покрытия-пути и надежды. По пути созидания. Санкт-Петербург : ЦНИИ КМ "Прометей", 2009, Т. 2, стр. 149-163.

17. Перспективы применения газотермических методов напыления при ремонте и производстве оборудования. Л.Х. Балдаев, Е.А. Панфилов. №2, 2006 г., Конверсия в машиностроении, стр. 20-22.

18. Разработка прецизионных сплавов и технологий формирования износо-коррозионностойких градиентных покрытий- основа создания изделий, работающих в экстремальных условиях. Т.И. Бобкова. Москва : Международный институт промышленной собственности, 2016 г., Изобретательство, стр. 11-15. ISSN: 2072-3067.

19. Многофункциональные нанокпозиционные покрытия. А. Федотов, Ю. Агабеков, В. Мачикин. 1, 2008 г., Наноиндустрия, стр. 24-26.

20. Б.С. Зенин, Б.Б. Овечкин. Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий. Томск : б.н., 2008. стр. 75. Учебное пособие.

21. Г.В. Москвитин, Е.М. Бергер, А.Н. Поляков, Г.Н. Полякова. Современные упрочняющие покрытия критических деталей, механизмов и инструмента. Металлообработка. 2015 г., № 2(86), стр. 22-27.

22. Кудинов В.В. Нанесение покрытий плазмой. Новосибирск : Наука, 1990. стр. 403.

23. Jonson, G. Судовая арматура: широкая номенклатура, реальная потребность. Actual Conference, Мир арматуры. 2010 г., 5(68).

24. Тополянский, П. А. Использование нанотехнологий при изготовлении деталей трубопроводной арматуры. Actual Conference. Технологии обработки поверхности. 2010 г., 2(65).

25. Е.М. Андреева, В.Л. Бидельман, С.В. Бояршинов, А.С. Вольмир. Справочник машиностроителя . [ред.] Н.С. Ачеркан. Москва : МАШГИЗ, 1956. стр. 566.

26. Голенко, Н.Л. Схватывание в машинах и методы его устранения. Киев : Техніка, 1965. стр. 231.

27. ГОСТ 30858-2003. Обеспечение износостойкости изделий. Триботехнические требования и показатели. Принципы обеспечения. Общие положения. Москва : Стандартинформ, 2003 г. Издание официальное.

28. ГОСТ 9.908-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. Москва : Издательство стандартов, 1999 г. стр. 17. переиздание с изм.1.

29. ГОСТ 6032-2003. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы испытаний на стойкость к межкристаллитной коррозии. Москва : Издательство стандартов, 2008 г. стр. 27. переиздание.

30. Коллектив авторов. Новые материалы. Москва : МИСИС, 2002. стр. 736.

31. А.М. Глезер, Н.А. Шурыгина. Аморфнонанокристаллические сплавы. Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2013. стр. 452. ISBN 978-5-9221-1547-6.

32. Nature of Thermal Spray Coatings. [В Интернете] январь 2015 г. [Цитировано: 20 февраль 2017 г.] <http://www.gordonengland.co.uk/hardness>.

33. Балдаев, Л.Х. Автореферат на соискание ученой степени доктора технических наук. Газотермическое напыление пооршковых материалов для получения защитных покрытий с заданными свойствами. Курск : б.н., 2010 г. стр. 32.

34. В.В. Кудинов, В.М. Иванов. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. Москва : Машиностроение, 1981. стр. 191.

35. Brinkiene, K. Structural and Surface Analysis of Plasma Processed Zirconia Coatings. Materials science. 2006 г., №12 (4), стр. 300-304.

36. Depositin of YSZ Coatings by a High Efficiency DC Plasma Torch. L. Pershin, L. Chen, J. Mostaghimi. 21, 2007 г., Surface Modification Technologies, стр. 1-8.

37. Microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by APS (Atmospheric Plasma Spraying) on Al-alloy substrate. A. Vencl, M. Mrdak, I. Cvijovic. 24, 2006 г., FME Transactions, стр. 151-157.

38. Failure of Physical Vapor Deposition/ Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings during Thermal Cycling. Teixeira, et.al V. 9, 2000 г., Journal of Thermal Spray Technology, Т. №2, стр. 191-197.

39. Плазменные покрытия поршневых колец автотракторной техники. Панков, В.П. 4, 2015 г., Упрочняющие технологии и покрытия, стр. 37-42.

40. Properties of Multi-function Micro-plasma sprayed nanostructured Al₂O₃-12wt% TiO₂ coating. Liu-ying Wang, Gu Liu, Han-gong Wang, Shao-chun Hua. 373, 2008 г., Key Engineering Materials, стр. 59-63.

41. Нанесение узкополосных покрытий методом микроплазменного напыления. Ю. С. Борисов, Ю. Н. Переверзев, С. Г. Войнарович, В.Г. Бобрик., 1999 г., Автоматическая сварка, стр. 53-55.

42. XXX Юбилейная Неделя науки СПбГТУ. Материалы межвузовской научной конференции. А.В. Псарев, В.В. Смирнов, В.С. Клубникин. 2002.

Микроплазменное напыление: общая схема, плазмотрон, основы технологии. Т. VI, стр. 61-62.

43. Бобкова Т.И., Красиков А.В., Шолкин С.Е., Юрков М.А., Яковлева Н.В. Разработка технологии микроплазменного напыления объёмно-пористых покрытий на основе интерметаллидов системы Ni-Al. Вопросы материаловедения. 2011 г., №2(66), стр. 64-74.

44. Папырин, А.Н. Новые материалы и технологии. Теория практика упрочнения материалов в экстремальных процессах. Новосибирск: ВО "Наука". Сибирская издательская фирма, 1992. стр. 200.

45. Моделирование адгезионного взаимодействия частиц с преградой при газодинамическом напылении. С.В. Клинков, В.Ф. Косарев. №3, 2005 г., Физическая мезомеханика, Т. 5, стр. 27-35.

46. А.П. Алхимов, В.Ф. Косарев, А.Н. Папырин. Газодинамическое напыление. Экспериментальное исследование процесса напыления. ПМТФ. 1998 г., Т. 39, №2, стр. 182-188.

47. Е.М. Зубрилина, Н.Ю. Землянушнова, Н.П. Доронина и др. Новые технологии и методы восстановления изношенных деталей, узлов, агрегатов сельскохозяйственных машин и автотракторной техники: методические рекомендации для специалистов инженерно-технической службы АПК. . Ставрополь : АРГУС, 2009. стр. 48. Ставропольский государственный аграрный университет, Региональный учебно-методический центр.

48. Алхимов, А.П. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика. Москва : ФИЗМАЛИТ, 2010. стр. 536.

49. Б.С. Зенин, Б.Б. Овечкин. Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий. Томск : б.н., 2008. стр. 75. Интернет-ресурс. Режим доступа: http://portal.tpu.ru/SHARED/BOSEZEN/education/sovrem_techno.

50. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий. Д.А. Геращенко, Б.В. Фармаковский, А.Ф. Васильев, А.Ч. Машек. 2014 г., Вопросы материаловедения, Т. №2(77), стр. 87-96.

51. Газодинамическое напыление при оперативном ремонте сельскохозяйственных машин. П.И. Бурак, А.В. Серов. №11, 2013 г., Упрочняющие технологии и покрытия, стр. 45-48.

52. Структура и свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением. В.Е. Архипов, А.А. Дубравина, Л.И. Куксёнова, А.Ф. Лондарский, Г.В. Москвитин, М.С. Пугачёв. №4, 2015 г., Упрочняющие технологии и покрытия, стр. 18-24.

53. Бобкова Т.И., Деев А.А., Быстров Р.Ю., Фармаковский Б.В. Нанесение износостойких покрытий с регулируемой твердостью с помощью сверхзвукового холодного газодинамического напыления. Металлообработка. 2012 г., Т. №5_6, стр. 45-49.

54. Лебедев, Д.И. Формирование структуры и свойств контактной поверхности порошковых покрытий системы Ni-Cr-B-Si с ультрадисперсными

добавками. Автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук. Комсомольск-на-Амуре : б.н., 2014 г. стр. 23.

55. Фролов, Е.С. Вакуумные системы и их элементы (Атлас-справочник). Москва : Машиностроение, 1968. стр. 200. под ред. В.Д. Лубенца.

56. В.Н. Батыгин, И.И. Метелкин, А.М. Решетников. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. Москва : Энергия, 1973. стр. 408.

57. Д.Л. Харичева. Диссертация на соискание степени доктора технических наук. Физические основы и практическое применение лазерной пайки металла с керамикой. Благовещенск : б.н., 2006 г. стр. 319.

58. Порошки для газотермического напыления и наплавки. Технические требования. ГОСТ 28377-89. Москва : ФГУП "Стандартинформ", 1 январь 1991 г. стр. 8. с ил..

59. Под редакцией Ю.В. Левинского. Металлические порошки и порошковые материалы. Москва : Экомет, 2005. стр. 520. справочник.

60. AMPERIT, H.C. Starck. Thermal spray powders. [В Интернете] AMPERIT. [Цитировано: 3 март 2017 г.] http://www.hcstarck.com/en/products/amperitreg_thermal_spray_powders/carbides.html.

61. Thermal Spray Materials Guide-April 2015. б.м. : Oerlikon Metco, 2015. стр. 52.

62. Бобкова Т.И., Деев А.А., Фармаковская А.Я., Юрков М.А., Мазеева А.К., Колдаев А.А. Нанокompозит на основе никель-хром-молибден. 2525878 Россия, 12 апрель 2013 г. бюллетень №23.

63. Под редакцией Симса, Столоффа. Суперсплавы. Москва : Металлургия, 1995. стр. 29. Т. 1.

64. Microstructure, microhardness and dry friction behavior of old-sprayed tin bronze coatings. X. Guo, G. Zhang, W.Y. Li, L. Dembinski. 254, 2007 г., Applied Surface Science, Т. 5, стр. 1482-1488.

65. Effect of heat treatment on the microstructure and microhardness of cold-sprayed tin bronze coating/ September 2006. Wen-Ya Li, Chang-Jiu L Li, Hanlin Liao, Christian Coddet. 253, 2007 г., Applied Surface Science, Т. 14, стр. 5967-5971.

66. Investigation of the microstructure and tribological behavior of cold-sprayed tin-bronzebased composite coatings. Xueping Guo, Ga Zhang, Wenya Li, Yang Gao, Hanlin Liao, Christian Coddet. 254, 2007 г., Applied Surface Science, стр. 3822-3828.

67. И.С. Аксаков, А.В. Анисимов, В.С. Антипов и др. Материалы для судостроения и морской техники. [ред.] И.В. Горынин. Санкт-Петербург : НПО "Профессионал", 2009. стр. 664. Т. 2, справочник.

68. Бобкова Т.И., Климов В.Н., Ковалева А.А., Деев А.А., Черныш А.А., Юрков М.А. Структура и свойства функционального бронзового покрытия, полученного газодинамическим и микроплазменным напылением. Вопросы материаловедения. 2016 г., №2(86), стр. 57-68.

69. J.P. Regina, J.N. DuPont, and A.R. Marder. Weldability of Fe-Al-Cr Overlay Coatings for Corrosion Protection in Oxidizing/Sulfidizing Enviroments. б.м. : Lehigh University Energy Research Center, 2003. стр. 20.

70. А.М. Штенберг, М.К. Валуженич, А.Л. Кривченко. Композиционные материалы, полученные нетрадиционным методом. Витебск : б.н., 2010. стр. 95. 1 часть сборника трудов 50 Международного симпозиума "Актуальные проблемы прочности".

71. Влияние плазменных процессов формирования покрытий на механические характеристики изделий из титановых сплавов. В.А. Кошуро, Г.Г. Нечаев, А.В. Лясникова. №10(106), 2013 г., Упрочняющие технологии и покрытия, стр. 18-22.

72. Свойства покрытий из порошка титана. Ю.Н. Тюрин, С.Г. Поляков, О.В. Колисниченко, Л.И. Ныркова, О.Н. Иванов, М.Г. Ковалева, О.Н. Марадудина, Я.В. Трусова. №1, 2012 г., Физикохимия поверхности и защита материалов, Т. 48, стр. 60-65.

73. Бобкова Т.И., Фармаковский Б.В., Богданов С.П. Создание композиционных наноструктурированных поверхностно-армированных материалов на основе систем Ti/WC и Ti/TiCN для напыления покрытий повышенной твердости. Вопросы материаловедения. 2015 г., №3(83), стр. 88-90.

74. Бобкова Т.И., Фармаковский Б.В. Новые виды композиционных порошков для газотермического напыления покрытий с повышенной твердостью. [ред.] Под общей редакцией академика РАН К.А. Солнцева. Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума "Новые материалы и технологии". 2015 г., Т. 1, стр. 93-98. в 2-х томах.

75. Бобкова Т.И., Фармаковский Б.В. Металломатричные композиционные порошки для газотермического напыления функционально-градиентных покрытий с регулируемой твердостью. Материалы 12-й Международной конференции "Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, саврка". 2016 г., стр. 188-191. Республика Беларусь.

76. Перспективное направление получения и обработки материалов. Н.П. Лякишев, Б.А. Калинин, М.И. Солонин. №1, 2000 г., Бюллетень МОМ, стр. 42-47.

77. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. Санкт-Петербург : Профессия, 2008. стр. 560.

78. Формирование композиционных структур керамика-металл методом химического осаждения. М.Н. Сарасеко, Н.Ф. Шибкова, Н.А. Алексеенко. Витебск : б.н., 2010. 1 часть сборника трудов 50 Международного симпозиума "Актуальные проблемы прочности". стр. 37-39.

79. Металломатричные композиты, упрочненные высокотвердыми нанопорошками. В. Гульбин, В. Попов, И. Севостьянов. №1, 2007 г., Наноиндустрия, стр. 16-19.

80. Mechanical alloying of metalmatrix composites reinforced by quasicrystal. S.D. Kaloshkin, V.N. Guibin, V.V. Tcherdyntsev, A.A. Stepashkin, B.V. Jalnin, A.I.

Laptev, E.V. Obruchev. Sendai, Japan : б.н., 2004. Материалы конференции "ISMANAM_11". стр. 62.

81. Кулик А.Я. Газотермическое напыление композиционных порошков. Ленинград : Машиностроение, 1985. стр. 197.

82. Study of the Properties of WC-Co Nanostructured Coatings Sprayed by High-Velocity Oxyfuel. J.M. Guilemany, S. Dosta, J.R. Miguel. №3, 2005 г., Journal of Thermal Spray Technology, Т. 14, стр. 405-412.

83. Nanostructures in thermal spray coatings. Ji Gang, J.-P. Morniroli, T. Grosdidier. 48, 2003 г., Scripta Materialia, стр. 1599-1604.

84. А.М. Abyzov, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov. High thermal conductivity composites consisting of diamond filler with tungsten coating and copper (silver) matrix. J.Mater.Sci. 2011 г., Т. 5, 46, стр. 1424-1438.

85. Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках. Богданов С.П. №16(42), Санкт-Петербург : б.н., Известия Санкт-Петербургского технологического института (технического университета), стр. 24-28.

86. Получение покрытий на порошках методом йодного транспорта. Богданов С.П. №2, 2011 г., Физика и химия стекла, Т. 37, стр. 229-237.

87. Iodide Transport-Method of Synthesis of Inorganic Materials. Bogdanov, S.P. 5, 2014 : б.н., Smart Nanocomposites, Т. 1, стр. 1-8.

88. Интенсификация твердофазных реакций методом йодотранспорта. Богданов С.П. №4, 2013 : б.н., Физика и химия стекла, Т. 39, стр. 638-642.

89. Шолкин С.Е. Разработка технологии микроплазменного осаждения функциональных покрытий с элементами наноструктуры. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург : б.н., 2010 г. стр. 19.

90. Разработка композиционного материала на основе многофункциональной керамики для плазменного напыления. Ф.И. Пантелеенко, В.А. Оковитый, О.Г. Девойно, В.М. Асташинский, В.В. Оковитый. №2, 2015 г., Упрочняющие технологии, стр. 43-47.

91. Композиты MeC-Fe(Me=Nb,Ti,V), полученные механосинтезом в среде жидких углеводородов. К.А. Язовский, С.Ф. Ломаев, С.В. Заяц, О.Р. Тимошенкова, А.С. Кайгородов. №6, 2013 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 65-71.

92. Физико-химические и механические свойства плазменных керметных покрытий с NiMo матрицей и упрочняющей фазой, сформированной из наноразмерного углеродного материала. В.И. Калита, Д.И. Комлев. №6, 2013 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 60-64.

93. Ю.В. Шмаков, М.В. Зенина, Б.В. Головчанский, М.И. Ведерникова, К.А. Андрианов. Порошковый композиционный материал на основе алюминия и способ его получения. 2175682 Россия, 10 ноябрь 2001 г. С1, С22С21/02, С22С21/04.

94. Стратт Питер Р (US), КИР Бернанд Х. (US), Боуленд Росс Ф. (US). Наноструктурные сырьевые материалы для термического напыления. 2196846 Россия, 20 январь 2003 г. Заявка US/18467 от 13.11.1996г.

95. Способ получения композиционного порошка. 4647304, В22F США, 3 март 1987 г.

96. М.А. Коркина, Е.А. Самоделкин, Б.В. Фармаковский, П.А. Кузнецов, Е.Ю. Бурканова. Способ получения композиционного порошкового материала системы металл-керамика износостойкого класса. №2468815, 22.09.2010 г.

97. Эффективная теплопроводность свободно насыпанных и слабоспеченных порошков. I. Модель. А.В. Гусаров, Е.П. Ковалёв. №1, 2009 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 70-82.

98. Yu. Zhang, A. Fagri. Melting and solidification of a subcooled mixed powder bed with moving Gaussian heat source. J/Heat Trans. 1998 г., 120, стр. 887-892.

99. Основные теплофизические процессы в технологии послойной лазерной наплавки металлических порошков. В.Я. Панченко, В.В. Васильцов, М.Г. Галушкин, И.Н. Ильичев, А.И. Мисюров. №2, Москва : Интерконстант Наука, 2013 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 5-11.

100. Горынин И.В. Размышления с оптимизмом. Санкт-Петербург : Издательство Политехнического университета, 2014. стр. 525. 75-летию Центрального научно-исследовательского института конструкционных материалов "Прометей" посвящается.

101. А.М. Глезер, И.Е. Пермякова. Нанокристаллы, закаленные из расплава. Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2012. стр. 360.

102. Н.И. Минько, В.В. Строкова, И.В. Жерновский, В.М. Нарцев. Методы получения и свойства нанообъектов. Москва : Флинта; Наука, 2009. стр. 168.

103. Б.М. Балоян, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, А.М. Кротов. НАНОМАТЕРИАЛЫ Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. Москва : б.н., 2007. стр. 125.

104. М.И. Алымов, В.А. Зеленский. Методы получения и физико-механические свойства объёмных нанокристаллических материалов. Москва : МИФИ, 2005. стр. 52.

105. А.Г. Белошашко, А.А. Букаемский, И.Г. Кузьмин, А.М. Ставер. Ультрадисперсный порошок стабилизированного диоксида циркония, синтезированный динамическим методом . Физика горения и взрыва. 1993 г., Т. 29, №6, стр. 111-116.

106. Ю.И. Краснокутский, В.Г. Верещак. Получение тугоплавких соединений в плазме. Киев : Вища школа, 1987. стр. 199.

107. Струйно-плазменные процессы для порошковой металлургии. Ю.В. Благовещенский, С.А. Панфилов. №3, 1999 г., Электрометаллургия, стр. 33-41.

108. С.С. Кипарисов, О.В. Падалко. Оборудование предприятий порошковой металлургии. Москва : Металлургия, 1988. стр. 448.

109. Синтез ультрадисперсных порошков железа методом гетерофазного взаимодействия. О.Н. Леонтьева, И.В. Трегубова, М.И. Алымов. №5, 1993 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 156-159.

110. В.Я. Шевченко, С.В. Баринов. Техническая керамика. Москва : Наука, 1993. стр. 165.
111. Вишенков, С.А. Химические и электрохимические особенности осаждений металлопокрытий. Москва : Машиностроение, 1975. стр. 312.
112. Журнал прикладной химии. Л.А. Павлюхина, Г.В. Одегова, Т.О. Зайкова. 7, 1994 г., Т. 67, стр. 1139.
113. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, А.П. Можаяев. Основы криохимической технологии. Москва : Высшая школа, 1987. стр. 143.
114. Некоторые особенности получения ультрадисперсных порошков оксидов меди и иттрия криохимическим способом. А.Ф. Алексеев, Е.В. Дякин, К.К. Палева и др. №1, 1990 г., Порошковая металлургия, стр. 1-4.
115. Применение криохимического метода получения порошков в системе $Al_2O_3-ZrO_2-MgO$. Л.М. Лопато, Е.В. Дудник, З.А. Зайцев и др. №6, 1992 г., Порошковая металлургия, стр. 51-53.
116. Структура и свойства малых металлических частиц. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Петин, В.Ф. Петрунин. №4, 1981 г., Успехи физических наук, Т. 133, стр. 653-692.
117. И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. Москва : Энергоатомиздат, 1984.
118. С.М. Рябых, Ю.Ю. Сидорин. Образование и свойства ультрадисперсных частиц металла при разложении азидов тяжелых металлов. Физикохимия ультрадисперсных сред. 1987, стр. 127-132.
119. Отв. ред. И.М. Федорченко. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства области применения. Киев : Наукова думка, 1985. стр. 624.
120. Нанокристаллические материалы на основе никеля. М.И. Алымов, О.Н. Леонтьева. №4, 1996 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 108-111.
121. Гетерофазный синтез железо-медных порошков. О.Н. Леонтьева, М.И. Алымов, О.А. Теплов. №5, 1996 г., стр. 105-109.
122. Под ред. Ю.А. Осипьяна и А. Хауффа. Новое в технологии получения материалов. Москва : Машиностроение, 1990. стр. 448.
123. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation. В. Gunter, А. Kumpmann. №1, 1992 г., Nanostruct. Mater, Т. 1, стр. 27-30.
124. М. Collin, G. Coquerolle. Mem. et Etud. Sci. Rev. Met. 1985 г., Т. 82, №9, стр. 400.
125. Исследование частиц, образующихся при электрическом взрыве проводников. Ю.А. Котов, Н.А. Яворский. №4, 1978 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 24-30.
126. Nanometer-sized beta-Mn and amorphous Sb particles formed by the flowing gas evaporation technique. S. Iwama, K. Mihama. №1-4, 1995 г., Nanostruct. Mater., Т. 6, стр. 305-308.
127. Preparation and characterization of nanocrystalline copper powders. Y. Champion, J. Bigot. №4, 1996 г., Scr. Met., Т. 35, стр. 517-522.

128. E. Ohmura, Y. Namba. Trans. Jap. Soc. Mech. Eng. 1985 г., №469, стр. 2231-2238.

129. R., Nied. Die Fließbett-Gegenstrahlmühle. Aufbereitungs-Technik. 1982 г., В. 23, стр. 236-242.

130. S. Jonsson, R. RuRuthardt. New concept for superior quality metal powder production/in Modern Developments in Powder Metallurgy (Ed. by Aqua E.N., Ch.I. Whitman). Princeton: Metal Powder Industries Federation. 1985 г., 15, стр. 119-129.

131. Хинт, Й.А. УДА-технология: проблемы и перспективы. Таллин : Валгус, 1981. стр. 36.

132. Д.А. Геращенко, С.Ю. Петрович, В.П. Черепанов, Б.В. Фармаковский, А.Ф. Васильев. Исследование технологии получения композиционного материала Al_2O_3/Al -сплав и износо-коррозионностойкого напыленного покрытия из него. Труды СПбГПУ. 2009 г., №510, стр. 96-104.

133. Разработка технологических подходов получения наноструктурированных композиционных порошков методом сверхскоростного механосинтеза. Д.А. Геращенко, Е.Ю. Бурканова, Е.А. Самоделкин, Н.В. Маренников. №2(62), 2010 г., Вопросы материаловедения, стр. 64-67.

134. А.К. Мазеева, Е.Ю. Геращенко, Е.А. Самоделкин, Б.В. Фармаковский, П.А. Кузнецов, А.А. Рамалданова. Способ получения нанокристаллического порошка. Патент РФ № 2530076, 29.11.2012 г.

135. RESEARCH. TECHART. Маркетинговые исследование рынка нанопорошков. б.м. : Департамент маркетинговых исследований RESEARCH. TECHART, 2011 г. вер.5, стр. 160.

136. Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксида алюминия и их использование в качестве армирующей компоненты при микроплазменном напылении покрытий. Т.И. Бобкова, Р.Ю. Быстров, Б.В. Фармаковский, А.Г. Асташов, М.А. Синайский. №1(77), 2014 г., Вопросы материаловедения, стр. 73-79.

137. Маркетинговая группа «Текарт». Маркетинговые исследования. [В Интернете] Techart.Research. [Цитировано: 3 марта 2017 г.] <http://research-techart.ru/>.

138. Российский электронный НАНОЖУРНАЛ. б.м. : ООО "Парк-Медиа", 5 март 2017 г. <http://nanorf.ru>.

139. Э.В. Козлов, А.М. Глезер, В.Е. Громов. Градиентные структурно-фазовые состояния в твердых телах. Известия АН. 2003 г., Т. 67, №10, стр. 1374. Сер. физическая.

140. Многоуровневая структура в стержне низкоуглеродистой стали малого диаметра, термоупрочненной с горячего проката. Ю.Ф. Иванов, А.Б. Юрьев, М.М. Морозов и др. №2, 2005 г., Физическая мезомеханика, Т. 8, стр. 61-67.

141. Гасик, М.М. Теоретические и технологические основы функциональных градиентных материалов. Днепропетровск : ГНПП: Системные технологии, 1997. стр. 121.

142. N. Cherradi, A. Kawasaki, M. Gasik. Worldwide trends in functional gradient materials research and development. *Compos. Engl.* 1994 г., Т. 4, N.8, стр. 883-894.

143. Получение функциональных градиентных материалов методами порошковой металлургии: Европейский проект COST-503. М.М. Гасик, К.Р. Лилиус, Н. Шерради и др. №1, 1996 г., Проблемы современной электрометаллургии, стр. 61-66.

144. *Materials science and technology: A comprehensive treatment/* Ed. R.J. Brook. Hirsch, T. 12B, 1996 г., VCH Verlags GmbH. Germany, стр. 293-341.

145. Eds. Y. Miyamoto, B. Rabin, W. Kaysser, R. Ford. *Functionally graded materials.* 1999. стр. 320.

146. Eds. K. Trumble, K. Browman, I. Reimanis, S. Sampath. *Functionally graded materials.* б.м. : *Ceramics Transactions.* American Ceramics Society-USA, 2001. стр. 810. Т. 114.

147. Функциональные градиентные материалы: новые материаловедческие решения. К.Р. Лилиус, М.М. Гасик. №1(70), 2003 г., Современная электрометаллургия, стр. 33-37.

148. Градиентное упрочнение наплавленной быстрорежущей стали газолазерной резкой. И.А. Барабонова, Л.Е. Афанасьева, Е.В. Ботянов, Г.В. Раткевич. №9, 2013 г., Упрочняющие технологии и покрытия, стр. 13-16.

149. Многослойные износостойкие и коррозионностойкие наноструктурированные функционально-градиентные покрытия, полученные методом магнетронного напыления. Бобкова Т.И., Фармаковская А.Я., Ешметьева Е.Н. №3(79), 2014 г., Вопросы материаловедения, стр. 79-89.

150. Т.И. Бобкова. Функционально-градиентные наноструктурированные коррозионностойкие покрытия с регулируемой микротвердостью на основе композиционных порошков системы "металл-неметалл". Труды международной научно-технической конференции "Нанотехнологии функциональных материалов". 2016 г., стр. 270-272.

151. Бобкова Т.И. Технология получения функционально-градиентных покрытий на базе наноструктурированных композиционных материалов для защиты и восстановления ответственных деталей и узлов судостроения. Сборник трудов Всероссийского конкурса "Молодой кораблестроитель-инженер года 2016". 2016 г., стр. 203-2013.

152. Бобкова Т.И., Рамалданова А.А., Мазеева А.К., Геращенко Е.Ю., Яковлева Н.В. Фармаковский Б.В. Изучение наноструктурного состояния функциональных покрытий различного класса с помощью оперативных методов контроля. Межвузовский сборник научных трудов "Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов". 2012 г., 4, стр. 181-188.

153. А. Усейнов, С.Усейнов. Измерение механических свойств методом царапания. *Наноиндустрия.* 2010 г., №6. Электронная версия журнала. режим доступа: <http://www.nanoindustry.su/journal/article/1831>.

154. М.М. Криштал, И.С. Ясников, В.И. Полуни, А.М. Филатов, А.Г. Ульяненок. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения. Москва : Техносфера, 2009. стр. 208. Серия "Мир физики и техники" П-15.

155. BULL INDUSTRY CO.,LIMITED. Порошок Диоксида Кремния (Кварц)-BL1032. [В Интернете] Фабрика "BEESCMS". [Цитировано: 5 март 2017 г.] http://www.bullbrakes.com/product/show_product.php?id=407.

156. Косолапова Т.Я. Карбиды. Москва : Металлургия, 1968. стр. 298.

157. Министерство авиационной промышленности СССР. Титан и сплавы титановые деформируемые. База нормативных документов www.complexdoc.ru. [В Интернете] 1 июль 1992 г. [Цитировано: 23 апрель 2017 г.] www.metacolornsk.ru/uploaded/gost_19807-91.pdf.

158. Министерство цветной металлургии СССР. Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки (с Изменениями N 1, 2). Электронный фонд правовой нормативно-технической документации. [В Интернете] 3 март 1978 г. [Цитировано: 23 апрель 2017 г.] <http://docs.cntd.ru/document/gost-18175-78>.

159. Effect of Annealing on the Interfacial Structure of Aluminium-Copper Joints. Chih-Yuan Chen, Weng-Sing Hwang. №7, 2007 г., Materials Transactions, T. 48, стр. 1938-1947.

160. Т.И. Бобкова, М.А. Юрков, А.А. Черныш, А.А. Елисеев, А.А. Деев, В.Н. Климов, Е.А. Самоделкин. Способ получения композиционного армированного порошкового материала. Патент РФ № 2573309 Опубликовано:20.01.2016 Бюль.№2.

161. Н.С. Мамулова, А.М. Сухотин, Л.П. Сухотина, Г.М. Флорианович, А.Д. Яковлев. Все о коррозии: Справочник. Санкт-Петербург : Химиздат, 2000. стр. 517.

162. Григорьев, В.П. Электрохимическая коррозия металлов. ХИМИЯ. [В Интернете] 2000 г. [Цитировано: 23 ноябрь 2016 г.] <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/1072.html>.

163. Справочник химика, химия и химическая технология. [В Интернете] [Цитировано: 3 март 2017 г.] <http://chem21.info/info/317362/>.

164. Синтез твердых растворов в двойных металлических системах методом йодотранспорта. Богданов, С.П. №4, 2013 г., Физика и химия стекла, Т. 39, стр. 643-648.

165. ООО «Велдсол». Выполнение работ по нанесению цинковых и алюминиевых защитных покрытий. Weldsol Welding Solution. [В Интернете] Группа компаний "INTRATOOL". [Цитировано: 5 март 2017 г.] http://weldsol.ru/catalog1/termicheskaya_metallizaciya/vypolnenie_rabot_po_naneseniyu_cinkovyh_i_alyuminievyh_zawitnyh_pokrytij/.

166. Т.И. Бобкова, М.А. Юрков, А.А. Черныш, А.А. Елисеев, А.А. Деев, В.Н. Климов. Способ получения наноструктурированного конгломерированного порошкового материала для нанесения покрытий методами газодинамического и газотермического напыления. Патент РФ № 2568555 08.07. 2014 г.

167. А.И. Гордиенко, В.В. Ивашко, И.И. Вегера. Разработка и применение функционально-градиентных материалов. [В Интернете] [Цитировано: 5 март 2017 г.] <http://cyberleninka.ru/article/n/razrabotka-i-primenenie-funktsionalno-gradientnyh-materialov>.

168. Marković S., Uskoković D. The master sintering curves for BaTi_{0.975}Sn_{0.025}O₃/BaTi_{0.85}Sn_{0.15}O₃ functionally graded materials. J. Eur. Ceram. Soc. 2009 г., Т. 29, №11, стр. 2309–2316.

169. Na K.-S., Kim J.-H. Optimization of volume fractions for functionally graded panels consider in Functionally Graded Materials. [В Интернете] Stress and critical temperature // Composite structures. 2009. V. 89, №4. P. 509–516., 2009. г. <http://www.oeaw.ac.at/esi/english/research/materials/comp/fgms.html>.

170. Равновесные энерготехнологические характеристики плазменных процессов получения нитрида, карбида и карбонитрида титана из хлорида титана. А.В. Самохин, Н.В. Алексеев, М.А. Синайский, Ю.В. Цветков. №4, 2015 г., Физика и химия обработки материалов, стр. 18-24. ISSN 0015-3214.

171. Thermodynamic Model of High-Temperature Synthesis of Oxygen-Free Titanium Compounds from Titanium Tetrachloride . A.V. Samokhin, N.V. Alekseev, M. A. Sinayskiy, Ju.V. Tsvetkov. 31, 10 ноябрь 2015 г., Contemporary Engineering Sciences, Т. 8, стр. 1449-1460. ISSN 1313- 6569.

172. Ланкина, Ю.А. Разработка функционально-градиентных материалов для защитно-декоративных покрытий на основе эпоксидных смол. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Саранск : Научная библиотека диссертаций и авторефератов, 2007 г. стр. 239. Режим доступа: <http://www.dissercat.com/content/razrabotka-funktsionalno-gradientnykh-materialov-dlya-zashchitno-dekorativnykh-pokrytii-na-o>.

173. Исследование адгезионной прочности композиционных армированных покрытий системы металл-неметалл, полученных методом холодного газодинамического напыления. Д.А. Геращенко, Б.В. Фармаковский, Е.А. Самоделькин, Е.Ю. Геращенко. №2(78), 2014 г., Вопросы материаловедения, стр. 103-117.

174. В.В. Кудинов, Г.В. Бобров. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. Москва : Металлургия, 1992. стр. 432.

175. Т.И. Бобкова, А.Ф. Васильев, Б.В. Фармаковский, П.А. Кузнецов, М.А. Юрков, А.Я. Фармаковская, А.В. Низкая, Е.Н. Ешметьева, Д.В. Масайло. Сплав на основе системы никель-хром. Патент РФ №2561627, Опубл. 08.07.2014 г.

176. Т.И. Бобкова, И.С. Прудников, А.Ф. Васильев, А.Я. Фармаковская, Б.В. Фармаковский. Способ получения износостойкого градиентного покрытия. Патент РФ №2551037 от 03.09.2013 г.

177. Т.И. Бобкова, М.А. Бурьян, Е.Ю. Геращенко, Б.В. Фармаковский, А.Ф. Васильев, А.А. Деев. Сплав на основе никеля для нанесения износостойких покрытий микроплазменным или холодным сверхзвуковым напылением. Патент РФ №2527543 опубликован 10.09.2014 бюллетень №25.

178. ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей". Роботизированная технология получения функционально-градиентных износ- и коррозионностойких покрытий с использованием сверхзвукового "холодного" газодинамического напыления. Руководящий документ. Санкт-Петербург: б.н., 2014 г. № РД5.УЕИА.3653-2014 часть 2.

179. Технология опытно-промышленного нанесения функциональных износ- и коррозионностойких покрытий для работы в морской среде на стали различного класса. Руководящий документ. Санкт-Петербург: б.н., 2014 г. № РД5.УЕИА.3653-2014 часть 1.

180. D.V. Shtansky, K. Kaneko, Y. Ikuhara, E.A. Levashov. Surface and Coatings Technology. 2001, Т. 148, стр. 206-215.

181. Применение технологии и оборудования. ДИМЕТ. [В Интернете] [Цитировано: 14 октябрь 2014 г.] <http://www.dimet-r.narod.ru>.

182. Ничипоренко, О.С. Распыленные металлические порошки. Киев: Наукова думка, 1980. стр. 240.

183. НаноДайджест. Рынок нанотехнологий в России. Веб-узел корпорации НаноДайджест. [В Интернете] [Цитировано: 5 март 2017 г.] <http://nanodigest.ru/content/view/574/3>.

184. А.А. Попович, Н.Г. Разумов, А.О. Силин, Е.Л. Гюлионданов. Механохимический синтез высоколегированных порошковых сплавов системы Fe-Cr-Ni-Mn-N. Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2013 г., №1, стр. 18-22.

185. Особенности формирования износостойких покрытий, полученных с помощью микрометаллургического процесса высокоскоростной закалки из расплава. Бобкова Т.И., Геращенко Д.А., Фармаковский Б.В., Климов В.Н. №10, октябрь 2016 г., Металлург, стр. 91-97.

186. Бобкова Т.И., Измайлов А.Ю., Лобачевский Я.П., Сидоров С.А., Голосиенко С.А. и др. всего 15 человек. К вопросу применения новых наноматериалов для рабочих органов почвообрабатывающих машин. Сборник научных докладов ВИМ. 2012 г., Т. 1, стр. 229-234.

187. Применение наноматериалов для рабочих органов почвообрабатывающих машин. Бобкова Т.И., Голосиенко С.А., Деев А.А., Чернобаев С.П., Пичужкин С.А. и др. всего 15 человек. №3, 2013 г., Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, стр. 75-76.



УТВЕРЖДАЮ
Заместитель генерального директора
по научно-производственной деятельности


Л.Г. Горбов

« ___ » _____ 2017 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы Бобковой Т.И.
«Разработка материалов и технологии получения износостойких градиентных
покрытий на базе наноструктурированных композиционных порошков»
на соискание степени кандидата технических наук

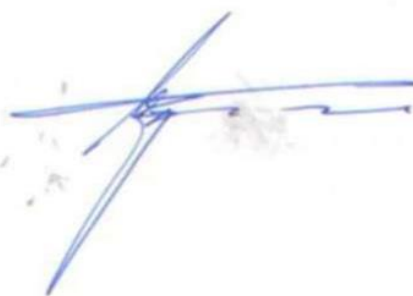
Настоящий акт составлен о том, что в рамках Договора №13306/261-2014/79 от 16.06.2014 г. между ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и АО «ЦТСС» на выполнение СЧ ОКР «Буран» «Разработка новой технологии сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения износо- и коррозионно-стойких покрытий для систем перспективной гражданской морской техники с использованием нового поколения композиционных порошковых материалов» были проведены анализ и выбор судовой арматуры, требующей нанесения износо- и коррозионностойких покрытий, изготовлены и испытаны опытные образцы конструкционно-функциональных элементов на базе наноструктурированных композиционных покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления порошков системы БрАЖНМц 8,5-1,5-5-1,5 (электрокорунд+наноразмерный карбид вольфрама), разработанных Бобковой Т.И. в рамках диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук.

Покрытие наносилось на контактную кольцевую поверхность образцов конструкционно-функциональных элементов (уплотнительное поле седел и тарелок), имитирующих узлы затворов судовой трубопроводной арматуры. После нанесения покрытий, поверхность образцов проходила механическую обработку и притирку для получения требуемой шероховатости поверхности для обеспечения герметичности узла затвора.

Проведенные совместные комплексные испытания показали, что покрытия, нанесенные на основе композиционных порошков, разработанных Бобковой Т.И. в рамках диссертационной работы, обеспечивают циклическую стойкость элементов узла затвора запорного клапана не менее 6000 циклов срабатываний (открытие-закрытие) с обеспечением герметичности, в том числе, после воздействия вибро-ударных нагрузок.

Следует отметить, что использование композиционного порошка на основе бронзовой матрицы в качестве материала для покрытий имеет большой потенциал для внедрения в производстве судовой трубопроводной арматуры для объектов гражданской морской техники.

Главный конструктор КБ «Армас»



С.А. Кузьмин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора ИХФ РАН
по научной работе
доктор технических наук, профессор



А.В.Рошин

2017г.

АКТ

о реализации результатов кандидатской диссертации
Бобковой Т.И. на тему «Разработка материалов и технологии получения изно-
стойких градиентных покрытий на базе наноструктурированных
композиционных порошков»

Мы, нижеподписавшиеся представители ИХФ РАН, зав. лабораторией д.ф.-м.н. И.В.Кумпаненко и старший научный сотрудник к.т.н. Т.С. Волченко, составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Т.И. Бобковой, а именно, рекомендации по практическому использованию разработанных функциональных и функционально-градиентных покрытий, применены для оценки возможности продления срока эксплуатации титанового реактора синтеза, входящего в состав опытной установки производства полиэфирэфиркетона. Данная установка разрабатывалась для организации малотоннажного производства полиэфирэфиркетона в рамках НИОКР, шифр «ПЭЭК», выполняемой по заказу Министерства промышленности и торговли Российской Федерации.

Зав. лабораторией,
д.ф.-м.н.

И.В. Кумпаненко

Старший научный сотрудник
к.ф.-м.н.

Т.С. Волченко



**Открытое акционерное общество
«Специализированное управление № 2»**

142100, г.Подольск 82	Р/с 40702810740330101952 в Сбербанке России	Тел: (495) 840-89-
Московская область 27	Подольское ОСБ №2573 г.Подольск БИК 044525225	Факс: (495)840-89-
пр-т Ленина, д. 144 mail@cy-2.ru (газ)	ИНН 5036039459 кор.счет 30101810400000000225 ОКПО 50162647, ОКОНХ 61110, КПП 509950001	Тел. МТГ: 2-23-94

«__» _____ 2017г. № _____

Ученому секретарю
НИЦ «Курчатовский институт»-
ЦНИИ КМ «Прометей»
Фармаковскому Б.В.

Акт

использования результатов диссертационной работы Бобковой Т.И.
«Разработка материалов и технологии получения износостойких градиентных
покрытий на базе наноструктурированных композиционных порошков»
на соискание степени кандидата технических наук

При высокой стоимости оборудования, а также ограниченных во времени сроках прокладки магистральных газопроводов, актуальным является вопрос оперативного восстановления работоспособности используемой тяжелой строительной техники и механизмов в полевых условиях. В этой связи разработка и внедрение новых технологий создания функциональных покрытий для современного машиностроения, направленных на сбережение материальных ресурсов и увеличение сроков эксплуатации строительных машин и механизмов без капитального ремонта является актуальной задачей. Технология получения износостойких градиентных покрытий на базе наноструктурированных композиционных порошков разработанная Бобковой Т.И. в ходе диссертационного исследования оригинальна и позволяет получать покрытия, удовлетворяющие целому ряду производственных и ремонтных задач.

Внедрение новой технологии на ремонтно-восстановительном участке ОАО «СУ №2» открыло возможность восстановления строительных машин и

Исп:



Открытое акционерное общество «Специализированное управление № 2»

механизмов в полевых условиях. Это значительно снизило потребность в транспортировке негабаритной техники на ремонтные базы, расположенные в крупных городах и как следствие, значительно сократило продолжительность её ремонта. Полученные составы композиционных порошков с использованием оксидов, нитридов и карбидов металлов, технологические рекомендации по нанесению функциональных градиентных износостойких покрытий с использованием этих материалов актуальна для ряда направлений машиностроительной отрасли.

Диссертационная работа Бобковой Т.И. «Разработка материалов и технологии получения износостойких градиентных покрытий на базе наноструктурированных композиционных порошков», в которой представлены использованные нашей организацией результаты, является законченным научным трудом, имеющим характер существенной научной новизны и практической полезности.

Заместитель генерального директора по техническому обеспечению
производства и эксплуатации транспорта
д.т.н., профессор *А.Б.Коберниченко* А.Б.Коберниченко



Исп:

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

УТВЕРЖДАЮ
 Директор
 ООО «ИТ Концепт»
 Бычкова Анастасия Сергеевна

« 3 » апреля 2017 г.



АКТ

об использовании результатов

кандидатской диссертационной работы Бобковой Т.И.

«Разработка материалов и технологии получения износостойких
 градиентных покрытий на базе наноструктурированных композиционных
 порошков»

При разработке промышленного программного обеспечения и прикладных системных приложений для роботизированных участков ведения восстановительных работ на узлах трения были использованы результаты диссертационной работы Бобковой Т.И. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Использование запатентованного способа получения износо-коррозионностойкого градиентного покрытия (Патент РФ № 2551037 от 03.09.2013г.) совместно с разрабатываемыми нашей организацией программными продуктами позволяет повысить производительность участка напыления, качество предоставляемых услуг по напылению и полностью автоматизировать процесс, что положительно сказывается на себестоимости продукции.

Научные исследования, проведенные Бобковой Т.И. в рамках диссертационной работы, весьма актуальны для промышленного применения в отраслях современного машиностроения. Особенно перспективным результатом для внедрения является технология получения функциональных и функционально-градиентных покрытий с регулируемой микротвердостью.

Директор

 Бычкова А.С.