

На правах рукописи



**Джуринский Дмитрий Викторович**

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИЗ АМОРФНЫХ И МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ, ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕТОДОМ СВЕРХЗВУКОВОГО «ХОЛОДНОГО» ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО  
НАПЫЛЕНИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОНКУРЕНТОСПОСОБНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

**Специальность 05.16.01 – «Металловедение и термическая обработка металлов»**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург - 2006**

Работа выполнена в Федеральном государственном унитарном предприятии Центральном научно-исследовательском институте конструкционных материалов «Прометей»

**Научный руководитель:**

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Фармаковский Борис Владимирович

**Официальные оппоненты:**

доктор физико-математических наук, профессор  
Глезер Александр Маркович  
кандидат технических наук, доцент  
Новиков Евгений Васильевич

**Ведущая организация:**

«Научно-исследовательское предприятие гиперзвуковых систем» ХК «Ленинец»,  
г. Санкт - Петербург

Защита состоится «16» марта 2006г. в 18<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.14 в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, химический корпус, ауд. 51.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»

Автореферат разослан «6» декабря 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор технических наук, профессор



Кондратьев С.Ю.

2006 А  
2969

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Современная стратегия научно-технического развития во многом определяется уровнем достижений в области новых материалов. Материалы со специальными физико-механическими и химическими свойствами, технологии их изготовления и обработки являются основой создания новой наукоемкой продукции.

В России в результате анализа тенденций развития в области материаловедения в настоящее время определены основные направления работ в области новых материалов, которые вошли в перечень критических технологий РФ, утверждённый Президентом России В.В. Путиным, в том числе: наноматериалы и нанотехнологии, металлы и сплавы со специальными свойствами, каталитические системы и мембраны, материалы для вооружения, военной и специальной техники.

С 1996 года в РФ успешно реализуется Федеральная целевая программа (ФЦП) «Национальная технологическая база» (НТБ). Последняя редакция этой программы утверждена постановлением правительства РФ от 25 ноября 2002г №816, в которой раздел «Технологии новых материалов» стоит первым.

Достижения принципиально нового уровня свойств функциональных материалов современные исследователи связывают, в основном, с использованием металлов и сплавов с аморфной, микрокристаллической и нанофазной структурами. Применение таких материалов обуславливает качественные и количественные изменения многих структурно-чувствительных, физико-химических и механических свойств, повышающих эксплуатационные свойства готовых изделий.

Наиболее перспективным в этом направлении являются материалы магнитного, каталитического, электродного и износостойкого классов, а также аморфные сплавы-припои.

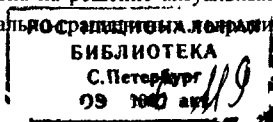
Существенное влияние из технологических факторов, определяющих структуру и свойства неравновесных материалов оказывает, прежде всего, температура. При относительно невысоких температурах  $0,4 - 0,6$  от  $T_d$  происходит деградация структуры неравновесных материалов, и соответственно, резкое ухудшение их основных структурно-чувствительных свойств.

Известные технологические схемы обработки сплавов предусматривают, как правило, воздействие на материалы высоких температур, например температура даже низкотемпературной плазмы при получении функциональных покрытий составляет  $2500 - 3000$  °С. Поэтому поиск новых технологических решений, направленных на снижение технологических температур является актуальной задачей.

Наиболее перспективным технологическим процессом, позволяющим сохранить исходные структурно-чувствительные свойства неравновесных материалов и соответственно высокий уровень свойств, по оценке многих специалистов, является метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления (ХГДН). Суть метода состоит в нанесении на обрабатываемую поверхность дисперсных порошков с помощью сверхзвуковых потоков газа, например воздуха. Частицы в гетерофазном потоке переносятся в «холодном» состоянии. Это даёт возможность получать покрытия полностью адекватные по составу напыляемому порошку.

До настоящего времени не представлялось возможным управлять технологическими режимами процесса ХГДН для получения покрытий на базе неравновесных материалов с аморфной, микрокристаллической и нанофазной структурами. Это существенно сдерживало практическую реализацию метода.

Настоящая диссертационная работа направлена на решение актуальных материаловедческих и технологических задач создания функциональных покрытий методом ХГДН



из аморфных и микрокристаллических сплавов с высокими эксплуатационными свойствами для создания конкретных конкурентоспособных изделий.

В качестве объектов исследования, для получения покрытий с регулируемым уровнем свойств, выбраны перспективные материалы различных классов. Комплексное решение поставленных задач позволит создать новые перспективные изделия, в т.ч.:

- сложные многокомпонентные теплообменные системы из разнородных материалов с высокими теплофизическими и эксплуатационными характеристиками с применением аморфных сплавов-припоев;
- каталитические блоки для высокотемпературной паровой конверсии углеводородного сырья в водородное топливо на базе композиционных материалов с микрокристаллической и интерметаллидной структурами;
- элементы пар трения на базе износостойких микрокристаллических материалов

**Цель диссертационной работы.** 1. Изучение структуры и свойств функционально-градиентных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов при различных температурно-скоростных параметрах процесса сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления. 2. Оптимизация на основании полученных закономерностей технологического процесса напыления функционально-градиентных покрытий из неравновесных материалов. 3. Разработка технологии получения на основе указанных классов материалов конкурентоспособных изделий с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

**Основные задачи исследований.** В соответствии с целью диссертации и для ее достижения в процессе планирования и проведения исследований были поставлены и решались следующие основные задачи:

1. Определение влияния структуры на основные характеристики функционально-градиентных покрытий, полученных при различных температурно-скоростных параметрах гетерофазного потока ХГДН.
2. Разработка методик и аппаратуры для исследования температурно-скоростных параметров «холодного» газодинамического напыления при нанесении функционально-градиентных покрытий из различных классов неравновесных материалов:
  - аморфных сплавов-припоев системы Ti-Zr-Ni-Cu;
  - композиционных материалов каталитического класса системы Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Al(OH)<sub>3</sub> - РЗЭ;
  - износостойких микрокристаллических сплавов систем Al-Sn-Zn, Cu-Al-Sn.
3. Определение и научное обоснование технологических подходов для оптимизации параметров процесса ХГДН при получении покрытий из структурно-чувствительных материалов
4. Обоснованный выбор по совокупности технико-экономических показателей тех изделий, при изготовлении которых перспективен метод ХГДН.

**Методика выполнения исследований.** В работе широко использовались оптическая металлография, электронная микроскопия, рентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ, а также методы разрушающего контроля с использованием экспериментальных методик и постановки многофакторного эксперимента. Теоретические методы исследования с привлечением математического аппарата, законов механики жидкостей и газов, теории вероятности, графоаналитических методов расчета и методик. Экспериментальные исследования велись с привлечением традиционных методик измерения физических величин (метрологические замеры, методы индикации, зондов и т.п.). Стандартные механические и специальные испытания проводились с

применением лабораторных испытательных машин и стенов по общепринятым отраслевым и разработанным в процессе исследований специальным методикам.

#### **Научная новизна работы.**

- Изучены закономерности формирования структуры функционально-градиентных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов при ХГДН.
- Изучено влияние структуры на свойства функционально-градиентных покрытий из неравновесного класса материалов.
- Определены технологические параметры процесса ХГДН позволяющие сохранить исходную структуру и свойства неравновесных материалов
- Оптимизированы температурно-скоростные режимы, позволяющие получать при ХГДН покрытия с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Разработаны принципы:

- контроля основных технологических параметров процесса ХГДН, в т.ч. температуры и скорости гетерофазного потока и переносимых им дисперсных частиц;
- сохранения исходной аморфной структуры напыляемого металла;
- формирования методом ХГДН функционально-градиентных покрытий с заданным уровнем свойств;
- выбора основных технологических параметров получения функционально-градиентных покрытий на базе неравновесного класса материалов систем Ti-Zr-Ni-Cu, Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Al(OH)<sub>3</sub>, - PЗЭ, Al-Sn-Zn, Cu-Al-Sn.

Обоснована перспектива использования метода ХГДН для создания новой техники с использованием неравновесных материалов.

**Практическая ценность.** Результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, позволили создать: теплообменные модули с оптимальным сочетанием массогабаритных и теплофизических характеристик; каталитически активные элементы систем паровой конверсии углеводородного топлива гиперзвуковых летательных аппаратов; эффективные антифрикционные покрытия для узлов, работающих в парах трения автомобильной силовой установки. Показана возможность существенного расширения номенклатуры конкурентоспособных изделий, создаваемых на основе разработанной базовой технологии ХГДН.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях в г. Санкт - Петербурге (2001 – 2004 гг.), г. Рино, США (2003 и 2005 гг.) и г. Киеве, Украина (2003г.).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 15 работ и получен 1 патент РФ на изобретение.

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений, содержит 121 машинописных листов, включая 42 рисунка, 11 таблиц, 95 наименований библиографических ссылок и 2 приложения.

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Работа состоит из **пяти глав**. Во **введении** раскрыта актуальность темы диссертационной работы, представлена научная новизна, практическая ценность работы и положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** проведён анализ состояния исследований в области создания функциональных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов. Показано, что конкурентоспособность промышленной продукции в эпоху высоких технологий определяется уровнем достигнутых характеристик используемых для её производства материалов. Наличие или отсутст-

вие требуемых материалов определяет зависимость или независимость государства от внешних источников и возможность создания и производства государством новых перспективных видов техники, как военного, так и гражданского назначения.

Новые функциональные материалы за счёт гибкости производства формируют, в конечном счёте, новые товарные рынки, поэтому реализация их технологического развития в большинстве государств осуществляется специальными органами, создаваемыми при президенте этих стран.

Новые неравновесные металлические материалы, получаемые в экстремальных температурно-скоростных условиях, имеют специфический комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств и являются реальным резервом прогресса новой техники (рисунок 1).

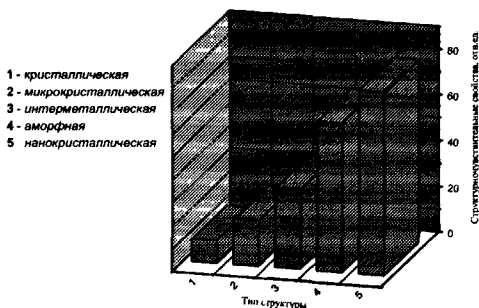


Рисунок 1. Влияние структуры металлических материалов на структурно-чувствительные свойства

Сверхбыстрое охлаждение расплавов металлов (более одного миллиона градусов в секунду) вызывает изменение морфологии структуры, измельчение структурных составляющих, значительное повышение взаимной растворимости компонентов, образование новых метастабильных фаз, переход в микрокристаллическое, нанофазное или аморфное состояние. Это обуславливает существенные качественные и количественные изменения многих структурно-чувствительных, физико-химических и механических свойств прецизионных сплавов, повышающих их эксплуатационные свойства.

Непрерывными условиями достижения аморфного состояния является наличие заметного технологического перегрева расплава (как правило  $T_{пер} = 0,2 T_{лик}$ ), обеспечение существенного переохлаждения при затвердевании жидкого металла со скоростями выше критических, способных подавить кристаллизацию (обычно  $10^4 - 10^6$  К/с). При этом возникает, как правило, блочная структура кластеров с обратимым или необратимым нарушением ближнего порядка, приводящим к соответствующим изменениям структурно-чувствительных свойств сплавов

Известно, что для большинства аморфных сплавов рекристаллизация начинается с температур  $(0,4 - 0,6) T_{лик}$ , что приводит к существенному снижению уровня основных структурно-чувствительных свойств материалов. Отсутствие принципиально новых технологических подходов, позволяющих сохранить исходную структуру неравновесных материалов, долгое время сдерживало возможность разработки принципиально новых конкурентоспособных изделий. Например, в методах газотермического напыления порошковых материалов на подложку обычно используют высокотемпературные двухфазные потоки. При этом формирование покрытий

происходит при взаимодействии с подложкой расплавленных или близких к этому состоянию частиц напыляемого материала.

В процессе переноса происходят сложные физико-химические взаимодействия, приводящие к образованию оксидов, нитридов, карбидов, диссоциации материалов, структурных изменений и т.д., значительно снижающие качество покрытия и его эксплуатационные свойства. Особенно это характерно для неравновесного класса материалов, на базе которых в последнее время реализуется много перспективных разработок.

Эти недостатки сужают область использования аморфных и микрокристаллических материалов. Поэтому в настоящее время идут интенсивные поиски новых технологий, позволяющих сохранять структуру и свойства исходных сплавов в процессе производства изделий новой техники.

В настоящей диссертационной работе для получения функционально-градиентных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов рассматривается перспективный метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления, который лишён недостатков высокотемпературных методов напыления.

Вторая глава посвящена разработке технологии сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления функционально-градиентных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов. Известно, что метод сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления основан на эффекте образования прочного металлического слоя при взаимодействии двухфазного сверхзвукового потока с поверхностью. При этом температура переносимых частиц значительно меньше температуры их плавления.

По оценке японских специалистов метод ХГДН имеет несомненные преимущества по сравнению с другими методами получения функционально-градиентных покрытий (рисунок 2).



Рисунок 2 Сравнительная диаграмма показателей качества покрытий, получаемых различными методами

Практическая реализация метода ХГДН определяется возможностью управления основными технологическими параметрами процесса напыления покрытия, скоростью и температурой однофазного и двухфазного потоков. Исследований в области измерения и управления указанными технологическими параметрами в настоящее время практически неизвестно. Недостаточное количество данных по связи температурно-скоростных параметров процесса и физико-технических характеристик получаемого покрытия приводит к невозможности получения вос-

производимых результатов. Поэтому исследования таких функциональных зависимостей являются весьма актуальными, особенно с точки зрения управляемости процесса. Как показала практика, для получения стабильно воспроизводимых результатов необходима надежная современная диагностическая аппаратура, разработка которой проводилась нами совместно со специалистами СПбГУ с учётом специфики метода ХГДН.

Известно, что способ определения скорости однофазного потока процесса ХГДН основан на применении уравнения Бернулли для дозвукового потока:

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 - \frac{k-1}{k+1} \cdot \lambda^2\right)^{\frac{k}{k-1}} \quad (1)$$

где  $P$  – статическое давление;  $P_0$  – полное давление в потоке;  $k$  – отношение теплоемкостей (показатель адиабаты);  $\lambda$  – коэффициент скорости.

Коэффициент скорости – отношение скорости потока к критической скорости звука:

$$\lambda = \frac{v}{a_{кр}} \quad (2)$$

Режим течения, когда скорость однофазного потока равна скорости звука, называется критическим. При этом скорость звука определяется как:

$$a_{кр} = \sqrt{\frac{2k}{k+1} g \cdot R \cdot T_0} \quad (3)$$

где  $T_0$  – температура торможения;  $g$  – ускорение свободного падения;  $R$  – газовая постоянная.

При использовании пневматического датчика при сверхзвуковом течении, необходимо учесть волновое сопротивление однофазного потока. В этом случае используют формулу:

$$\frac{P}{P_{01}} = \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{k-1}{k+1}\right) \left(1 - \frac{k-1}{k+1} \cdot \frac{1}{\lambda^2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (4)$$

где  $P_{01}$  – давление, измеренное приемником полного напора.

После проведения измерений полей статического давления и давления полного напора с помощью приведенных выражений можно определить параметры  $\lambda$ , соответствующие точкам потока в которых были проведены измерения.

На основании формул 1-4 была создана программа, позволяющая по входным массивам экспериментальных данных рассчитывать скорости как дозвуковых, так и сверхзвуковых потоков

Результаты расчетов скорости газа (м/с) в потоке представлены на рисунке 3

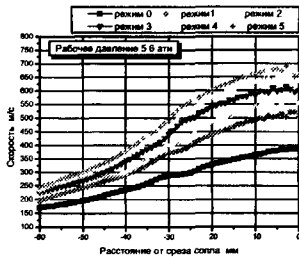


Рисунок 3. Осевые распределения скоростных режимов вдоль оси потока

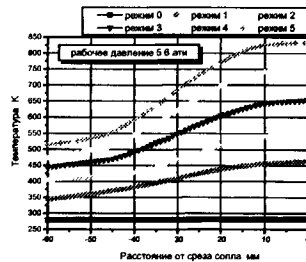


Рисунок 4. Осевые распределения температурных режимов вдоль оси потока



Из рисунка 3 следует, что скорость потока существенно зависит от температурного режима выбираемого при напылении различных порошковых материалов. Осевые распределения полей температур торможения при определении технологических параметров измерялись термоэлектрическими датчиками и в графическом виде представлены на (рисунке 4).

Приведённые на рисунках 3 и 4 результаты наглядно демонстрируют тесную взаимосвязь температурно-скоростных параметров процесса ХГДН, которые необходимо учитывать при разработке технологии получения конкретных конкурентоспособных изделий. Также необходимо отметить, что температура и скорость частиц двухфазного потока является определяющими составляющими при разработке технологических подходов, в полной мере реализующих преимущества метода ХГДН. Поэтому в работе было уделено особое внимание исследованиям по диагностированию температуры и скорости частиц в напыляемом потоке.

Как показала практика, для определения температур частиц в гетерофазном потоке при скоростях двухфазного потока порядка 2 Маха реальным способом измерения инфракрасной составляющей является радиометрический метод. Максимум спектральной плотности теплового излучения частиц в таком потоке лежит в районе 15 - 25 мкм. Для уверенного приема лучистой энергии от частиц потока, служащей мерой их температуры, требуется применение приемников с высокой разрешающей способностью с соответствующими спектральными диапазонами. В качестве такого приемника в настоящей работе использовался интегральный пирозлектрический преобразователь типа МГ30. Установлено, что температура частиц в потоке находится в пределах от 50 до 120 °С.

Для измерения скоростей частиц гетерофазного потока в диссертационной работе использовался метод лазерного доплеровского измерения скорости (ЛДИС), основанный на том, что рассеянное излучение будет иметь сдвиг частоты относительно зондирующего излучения, пропорциональный скорости движения частиц. Определено, что скорость частиц в потоке составляет от 350 до 100 м/с, в зависимости удаления частиц от среза сопла.

Как упоминалось ранее, изучение основных закономерностей формирования покрытий методом сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления потребовало проведения комплексных экспериментов по изучению температурно-скоростных параметров процесса, основных свойств полученных покрытий и установлению их связи с параметрами гетерофазной струи. На начальном этапе, для определения всех основных особенностей процесса ХГДН, все эксперименты проводились с использованием «чистых» металлов Al, Cu, Zn, Pb, Ni, Ti, Co с дисперсным составом порошка не более 63 мкм. Полученные закономерности проверялись на перспективных неравновесных сплавах каталитического, износостойкого классов и аморфных сплавах-припоях.

Установлено, что при скоростях потока частиц, как правило, в дозвуковом диапазоне, имеет место предварительная абразивная обработка подложки твёрдыми частицами напыляемого порошка. При переходе сверхзвукового барьера частицы напыляемого материала начинают закрепляться «островками» (кластерами) и в дальнейшем способствуют увеличению толщины покрытия. Таким образом, кластер является как бы «зародышем» образующегося в дальнейшем сплошного покрытия.

При исследовании структуры поперечного шлифа обнаружены также сферические частицы со следами оплавления, образующиеся при взаимодействии сверхзвукового потока с преградой, но структурных изменений при этом не наблюдалось вследствие кратковременного теплового воздействия.

Установленные на начальном этапе работы закономерности подтверждаются и для исследуемых в работе сплавов выбранных классов материалов.

**Третья глава** посвящена исследованию структуры и свойств аморфных сплавов припоев при консолидации разнородных материалов с применением технологии сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления.

В настоящее время при производстве тонкостенных сотовых конструкций (например, теплообменных аппаратов) наиболее актуальным является замена существующих трудоемких и дорогостоящих видов сварки более экономичной и производительной технологией консолидации тонких листовых материалов аморфными припоями.

В частности, в США реализуется Федеральная программа 0602105А «Технология материалов». Приоритетным направлением этой программы является разработка технологии консолидации различных конструкционных и композиционных материалов, прежде всего сталей, алюминия, титана и их сплавов, керамики применительно к наиболее перспективным задачам создания сотовых и объемно-пористых структур.

Аналогичными работами занимаются ведущие фирмы Японии, Германии, Франции – такие как «Хидзуоку дзатре кэнсюдзюте», GMBH, EASTERN, «Stainless Corp», «Greusot-Loire Industries», «Sumitomo Metal Industries».

В России и зарубежом за последние годы возросла потребность в сложных многокомпонентных тонкостенных теплообменных конструкциях из разнородных материалов с требуемыми высокими теплофизическими и эксплуатационными характеристиками. Такие конструкции с предельными рабочими параметрами обеспечивают существенное снижение тепловых потерь в ГТУ малой и средней мощности, повышение ресурса работы в 1,5 и более раза в жестких условиях эксплуатации.

По мнению многих специалистов наиболее перспективным способом соединения титана и его сплавов является метод активированной пайки в вакууме при использовании аморфных припоев на основе титана.

Отличительной особенностью такого вида консолидации является образование прочного переходного слоя диффузионного типа между соединяемыми элементами, особенно при консолидации различных по физическим характеристикам материалов (например, титан – сталь, медь – сталь, металл-керамика).

Экспериментально установлено, что решающим моментом для достижения высоких механических и коррозионных свойств при консолидации тонкостенных конструкций является отсутствие припоя в виде самостоятельной фазы в паяном шве. Припой должен полностью расходоваться на образование прочного дисперсно-упрочненного диффузионного слоя между паяемыми элементами конструкции. Для этого необходимо, во-первых, сохранить структуру аморфного припоя и, во-вторых, использовать дозированное нанесение припоя на паяемые изделия в тех количествах, которые полностью прореагируют с материалом деталей в ходе изотермической выдержки.

Наиболее перспективным для этой цели является технология ХГДН. Нанесение аморфного припоя этим методом должно обеспечить неизменность исходной структуры, сохранение высоких физико-химических свойств аморфных припоев и получение регулируемой толщины наносимого покрытия.

Для пайки титана и сплавов на его основе нашли широкое применение припой четверной системы Ti-Zr-Cu-Ni. Однако такие припои, полученные методом спиннингования из левитационного состояния в вакууме, имеют высокую стоимость (1\$ за 1грамм). Получение аморфной

ленты системы Ti-Zr-Cu-Ni на воздухе, существенно (примерно в 2,5 раза) снижает ее стоимость и является более перспективным с точки зрения использования в массовом производстве. В ходе выполнения работы, в открытой атмосфере были получены композиции ленточных припоев химических составов (вес. %): Ti основа; Zr - 10±25; Ni - 7±14; Cu - 15±45 ( $T_{пл} = 785\pm 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Оптимальным, как показала практика, для достижения воспроизводимых результатов является состав с меньшим содержанием никеля и меди:

61 вес. % Ti - 10 вес. % Zr - 14 вес. % Ni - 15 вес. % Cu ( $T_{пл} = 785\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Из этого сплава методом спиннингования расплава была изготовлена аморфная лента шириной 15 мм и толщиной 20 мкм.

Для получения дисперсных аморфных порошков использовался разработанный нами метод универсальной дезинтеграторно-активаторной обработки (УДА) исходной аморфной ленты. Принцип УДА обработки основан на кратковременном высокоэнергетическом воздействии на порошковый, гранулированный или волокнистый материал в специальных роторных дезинтеграторах.

Проведённый анализ рентгенограмм полученных после УДА обработки порошков показывает, что метод УДА обработки не приводит к изменению структурных составляющих аморфного сплава припоя. После получения порошкового аморфного припоя требуемого фракционного состава производится дозированное его нанесение на паяемые изделия методом ХГДН.

В работе была разработана технология нанесения слоёв аморфного припоя методом ХГДН толщиной 50 - 100 мкм. Только при этой толщине слоя в результате технологического процесса активированной пайки происходит полное «растворение» компонентов припоя в основном материале. Также определён оптимальный размер частиц используемого аморфного порошка, который составляет  $\leq 63\text{ мкм}$ .

Разработанная технология активированной пайки аморфными припоями позволяет получить спай с требуемыми физико-механическими свойствами ( $\sigma_b \geq 0,8\sigma_b$  основного металла). Это обеспечивает, как показали испытания, высокую механическую прочность на разрыв (разрушение происходит по основному металлу, т.е. предел прочности паяного шва выше предела прочности паемого материала), высокую коррозионную стойкость полученного узла (скорость коррозии не более 0,003 мм/год), получение вакуумплотного соединения (до  $10^9$  мбар. л/с).

Проведённые металлографические исследования (рисунок 5 а) показали, что технология активированной пайки, при температуре  $805\text{ }^{\circ}\text{C}$  и изотермической выдержке 15 мин, обеспечивает создание растворно-диффузионного спаивания и отсутствие припоя в виде самостоятельной фазы. Это также подтверждается проведённым рентгеноспектральным анализом (рисунок 5 б)

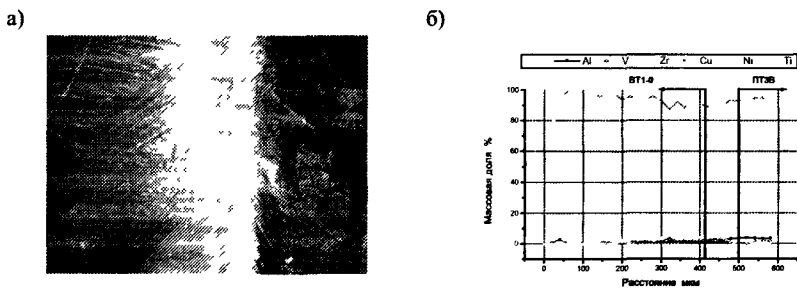


Рисунок 5. а - соединение Ti (BT1-0 слева, PT3B справа);

б - распределение элементов в паяном шве

Разработанная нами технология была реализована при изготовлении опытной партии теплообменников нескольких модификаций:

- теплообменник диаметром 480мм высотой 30мм с рабочей температурой до 350 °С, состоящий из трубной доски толщиной 4мм, соединённый с трубками диаметром 5х0,3 мм. Количество трубок в сборке превышает 1500 штук;
- теплообменник длиной 300 мм шириной 150 мм с рабочей температурой до 300 °С, состоящий из трубной доски толщиной 4мм, соединённой с трубками диаметром 3х0,1 мм. Количество трубок в сборке превышает 2500 штук.

Аналогичные технические и технологические подходы были использованы нами при создании новых конструкций теплообменников из алюминия.

Кроме того, как показали предварительные эксперименты, разработанная технология активированной пайки с использованием метода ХГДН весьма перспективна для пайки деталей газотурбинных двигателей (рабочие и сопловые лопатки турбин, сотовые уплотнители, стойки камеры сгорания, лопатки и направляющие аппараты компрессоров, панели шумоглушения) Это позволяет повысить надёжность и улучшить тепловую экономичность двигателя, снизить вес, уменьшить трудоёмкость и материалоемкость при изготовлении и ремонте газотурбинной установки.

**Четвёртая глава** посвящена исследованию каталитически активных покрытий из неравновесного класса материалов при создании термохимических реакторов гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА) с использованием технологии ХГДН.

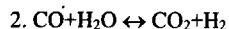
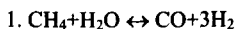
В последнее время интенсивно разрабатываются проекты ГЛА. Среди них проект «АЯКС» является наиболее энергетически целостным. В этом проекте соединены различные подходы к решению проблемы: утилизации тепловых потерь и преобразование на их основе исходного углеводородного топлива в энергетически более качественное водородосодержащее топливо; управление ионизированным потоком воздуха в тракте силовой установки с улучшением тягово-экономических характеристик двигателя. Известно, что на гиперзвуковом летательном аппарате источником тепла для проведения реакции преобразования углеводородного топлива служит аэродинамический нагрев обшивки аппарата, а также тепло выделяемое силовой двигательной установкой. Использование термохимических каталитических реакторов на основе каталитически активных материалов позволяет решить основную задачу создания ГЛА - получение водородосодержащей смеси и повышение энергоёмкости топлива на 25-30 % за счёт использования регенерации выделяемого тепла. Имобилизованные катализаторы позволяют интенсифицировать химические процессы за счет изменения скорости реакции, повысить селективность и снизить себестоимость процесса катализа.

В работе показано, что создание таких иммобилизованных каталитически активных материалов на основе градиентно-функциональных покрытий с аморфной и микрокристаллической структурой является принципиально новой материаловедческой задачей, решение которой позволит в тонких покрытиях достичь высокого уровня каталитических свойств. Это, в конечном счете, открывает новые перспективы при создании надежных конструкций с повышенной механической прочностью и улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Решением этих проблем активно занимаются специалисты NASA США и EOARD, AFOSR, USAFRL Европейского космического агентства. В России ведущими научными центрами являются ХК «Ленинец» и ЦНИИ КМ «Прометей». Следует отметить, что направление исследований у ведущих разработчиков идентичны и сводятся к разработке эффективных ката-

литических систем для создания водородосодержащего топлива за счёт преобразования углеводородного сырья.

Среди ряда каталитических реакций в настоящей диссертационной работе рассматривается паровая конверсия углеводородов в широком диапазоне температур (600-1000°C):



Реакция паровой конверсии по тепловому эффекту, количеству получаемого водорода и скорости протекания в несколько раз превосходит некаталитические термические процессы разложения углеводородов. Наибольший интерес, с нашей точки зрения, для процессов катализа углеводородного топлива в диапазоне температур 600 – 1000 °С является использование катализаторов на основе никеля и алюминия. Установленная качественно-количественная зависимость свойств материалов от их структуры, описанная ранее (рисунок 1), указывает на перспективность использования для получения высокоэффективных катализаторов материалов с аморфной и микрокристаллической структурой.

Поэтому основной задачей настоящей диссертационной работы является разработка состава катализатора и технологии получения функционально-градиентного каталитического покрытия на основе микрокристаллического материала для реализации процесса паровой конверсии углеводородного топлива на борту ГЛА.

До настоящего времени для получения покрытий, в том числе каталитических, широко использовались газотермические методы, все недостатки которых описаны выше. Специфические трудности возникают при получении иммобилизованных каталитических покрытий, которые должны сочетать высокую пористость с высокой прочностью. В этом случае реальным путём является создание функционально-градиентных структур. Для решения этой сложной задачи нами впервые была успешно использована технология ХГДН.

Известно, что для реализации процесса получения каталитического покрытия, кроме решения сложных технологических задач необходимо решить три основные материаловедческие задачи по выбору: материалов носителя для катализатора; материалов катализатора; материала, который при термообработке позволит развить свободную поверхность катализатора и тем самым увеличить полезную площадь катализатора, что связано с эффективностью его работы в условиях эксплуатации.

Как показала практика, эффективная работа катализатора в реакторах планарного и каркасного типов в течение заданного ресурса во многом определяется работоспособностью подложки при температурах каталитической реакции.

С учетом этого для экспериментального опробования в качестве материалов подложки нами были выбраны:

- ферритная сталь марки Х15Ю5 в виде ленты толщиной 50 мкм;
- аустенитная сталь Х18Н10Т в виде ленты толщиной 200 мкм.

Для напыления выбирался перспективный композиционный состав на основании следующих предпосылок:

1. Каталитически активные компоненты Ni и Al, в соотношении, близком к составам интерметаллидов NiAl<sub>3</sub> и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>.
2. Термостабилизирующие добавки Cr, Mo, PЗЭ (редкоземельные элементы Ce, Y).
3. Материалы – пластификаторы Al и Zn, для обеспечения максимальных адгезионно - когезионных характеристик.
4. Порообразующий компонент Al(OH)<sub>3</sub>, для которого в процессе нагрева характерна реакция диссоциации  $\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{температура}} \gamma(\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{H}_2\text{O}$ .

По разработанной базовой технологии ХГДН были получены функционально-градиентные покрытия каталитического материала. После опробования более 30 различных композиций для дальнейшего напыления были выбраны наиболее оптимальные соотношения компонентов которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики каталитических покрытий

Состав покрытия	Характеристики покрытия		
	Температурная стабильность, °С	Адгезия, кг/мм <sup>2</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
40%Ni; 60%Al	720-750	1,5-2,5	0,5-1,3
36%Ni; 56%Al; 4%Cr; 2%Mo; 2% ΣРЗЭ	970-990	2-3	3,4-4,7
36%Ni, 48%Al, 2%Cr; 2%Mo; 2%ΣРЗЭ, 10%Zn	880-910	5-7	4,1-6,3
32%Ni; 42%Al; 5%Cr; 2%Mo; 2%ΣРЗЭ; 2%Zn; 15%Al(OH) <sub>3</sub> .	987-1020	5-6	5,4-7,5

Как видно из таблицы 1, внесение в композиции гидроксида алюминия показало заметное увеличение удельной поверхности каталитического покрытия. Среди образцов серии, напылённой на сталь Х15Ю5, наибольшее увеличение удельной поверхности наблюдается при комплексном введении в порошковую композицию гидроксида алюминия и модифицирующих компонентов Cr, Mo и РЗЭ.

Для повышения каталитической активности полученных образцов за счёт образования интерметаллидов и получения пористого покрытия после напыления проводилась дополнительная термообработка в диапазоне температур 600 – 640 °С. Образцы полученных каталитических покрытий были термообработаны в вакуумной печи типа «СНВЭ» при температуре 600 - 640 °С и остаточном вакууме  $4,0 \cdot 10^{-3}$  Па в течение 2 часов. На всех опробованных составах после термообработки, по указанным режимам, происходит увеличение удельной поверхности катализатора в 2 и более раза (рисунок 6).

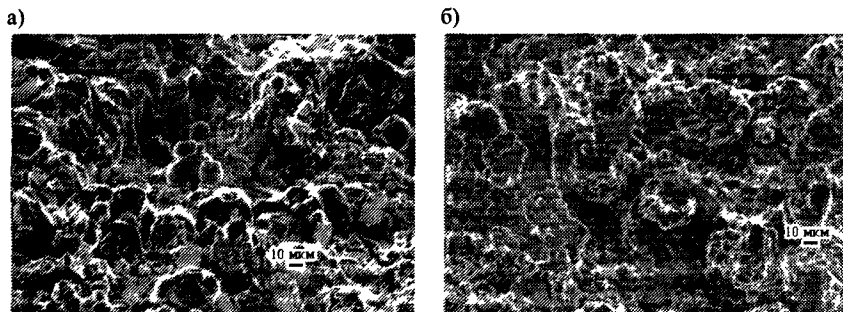


Рисунок 6. Морфология поверхности каталитического покрытия  
а - до термообработки, б - после термообработки

Основными причинами этого, как показали проведённые рентгеновские исследования, является перестройка структуры, связанная с образованием интерметаллидов типа  $\text{NiAl}_3$  и  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ .

Установлено, что полученный методом ХГДН оптимальный состав каталитического покрытия проявляет наибольшую активность при  $700^\circ\text{C}$  (степень превращения метана 47%). Это обеспечивается за счёт наличия микро- и макропор на периферийных участках покрытия, и даёт основания к проведению следующего этапа проекта «Аякс» по созданию термохимических реакторов.

**Пятая глава** посвящена исследованию микрокристаллических антифрикционных покрытий полученных по технологии ХГДН.

Развитие автомобильной и авиационной промышленности на современном этапе предъявляет особые требования к трибологическим параметрам пар трения скольжения различных узлов механизмов. Одним из основных показателей улучшения работоспособности пар трения является снижение коэффициента трения, что приводит к снижению температуры в зоне контакта рабочих поверхностей, уменьшению износа, и как следствие, к увеличению эксплуатационного ресурса. Существуют различные пути улучшения трибологических характеристик пар трения при работе узлов механизмов, где имеют место различные виды трения. К одним из основных путей улучшения трибологических и антифрикционных характеристик можно отнести следующие: подбор материалов пар трения; повышение чистоты обработки трущихся поверхностей; применение смазочных материалов в зоне трения; нанесение функционально-градиентных покрытий без изменения физико-химических свойств напыляемого материала.

Подбор материалов для пар скольжения в автомобилестроении имеет ограничения в основном, связанные с механическими свойствами материалов и, кроме того, этот путь исследований требует больших временных и финансовых затрат. Дальнейшее повышение чистоты обработки, начиная с определённой чистоты, не приводит к существенному снижению коэффициента трения, но заметно сказывается на стоимости изделий.

Стремление снизить коэффициент трения путём применения современных смазочных материалов с улучшенными трибологическими характеристиками не всегда позволяет решить поставленную задачу, особенно в сильно нагруженных узлах пар трения различных механизмов.

Особый интерес к повышению износостойкости проявляют специалисты по разработке конструкционных материалов для деталей с поверхностями трения, обработанными специальными методами (напыление различных покрытий) с целью повышения трибологических и антифрикционных характеристик. Как указывалось ранее, в настоящее время широкое распространение получили высокотемпературные методы газотермического, плазменного и детонационного напыления. Указанные ранее недостатки высокотемпературных методов долгое время сдерживали развитие новых узлов трения с повышенным ресурсом работы.

Исследования настоящего раздела диссертационной работы посвящены решению конкретной задачи нанесения методом ХГДН функционально-градиентных покрытий на основе микрокристаллических сплавов систем  $\text{Al-Sn-Zn}$  и  $\text{Cu-Al-Sn}$  хорошо зарекомендовавших себя в изделиях машиностроения.

Полученные закономерности, которые изложены ранее, легли в основу наших разработок технологии и получения покрытий с максимальной прочностью адгезии при сохранении максимальных триботехнических характеристик указанных сплавов.

Для получения высоких значений прочности адгезии покрытий в разработанной технологии получения функционально-градиентных покрытий трибологического класса использовался технологический цикл подготовки поверхности перед напылением, что в конечном счёте обес-

печивает максимальный эффект активации поверхности для получения высоких значений адгезии.

Полученные результаты показывают, что как и в предыдущих случаях метод ХГДН позволяет сохранить химический состав напыляемых материалов в покрытии. Это подтверждается результатами проведённого рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализов (рисунок 7).

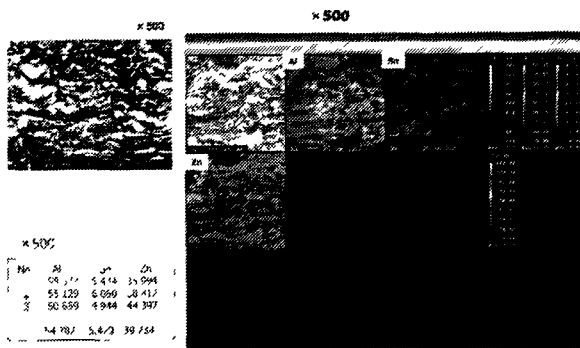


Рисунок 7. Результаты рентгеноспектрального анализа полученного покрытия системы Al-Zn-Sn

Аналогичные зависимости имеют место и для других систем. Испытания полученных образцов показали высокие физико-механические свойства износостойких покрытий, в т.ч. прочность адгезии от 2,8 до 4,7 кг/мм<sup>2</sup>. Достаточно высокий уровень эксплуатационных характеристик позволил в дальнейшем использовать полученные результаты в узлах трения, работающих в жёстких условиях эксплуатации в частности, для высокоскоростных дезинтеграторных установок.

## ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Проведён анализ состояния исследований в области создания функциональных покрытий из аморфных и микрокристаллических сплавов. Обоснованы перспективы применения метода сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения функционально-градиентных покрытий из неравновесных материалов с высоким уровнем свойств.
2. Для изучения возможности сохранения неравновесной структуры напыляемых материалов разработаны методики и аппаратура для исследования скорости и температуры однофазного и двухфазного потоков при напылении функционально-градиентных покрытий методом ХГДН. Разработана методика количественной оценки адгезивной прочности таких покрытий с использованием штифтового метода. Указанные системы сконструированы, запущены в эксплуатацию и показали удовлетворительную работоспособность в ходе всего исследования.
3. Установлено, что процесс получения функционально-градиентных покрытий с высокой прочностью адгезии состоит из двух последовательных стадий: на первой стадии происходит активация поверхности за счёт упругого взаимодействия напыляемых частиц, а на вто-



рой стадии их кластерное закрепление. Это приводит в дальнейшем к образованию сплошного прочного покрытия вокруг закреплённых частиц напыляемого материала.

- 4 Установлены оптимальные диапазоны скоростей, при которых происходит напыление металлов неравновесного класса, при этих скоростях температура частиц в гетерофазном потоке не превышает значений 120 °С, что обеспечивает сохранение исходной структуры напыляемых дисперсных материалов. Полученные закономерности проверены на трёх типах материалов неравновесного класса:
  - аморфных сплавов-припоев системы Ti-Zr-Ni-Cu;
  - композиционных материалов каталитического класса системы Ni-Al, Ni-Al-Cr, Ni-Al-Al(OH)<sub>3</sub> - РЗЭ;
  - износостойких микрокристаллических сплавов систем Al-Sn-Zn, Cu-Al-Sn.
- 5 Исследовано влияние температурно-скоростных параметров процесса ХГДН на структуру и свойства аморфных сплавов-припоев системы Ti-Zr-Ni-Cu. На основании этих исследований оптимизирован состав аморфного припоя (61 вес.% Ti - 10 вес.% Zr - 14 вес.% Ni - 15 вес.% Cu) для пайки титановых теплообменников. Разработана технология, позволяющая получать титановые теплообменники с существенно улучшенными теплофизическими характеристиками и оптимальными массогабаритными размерами.
6. Изучено влияние температуры и скорости гетерофазного потока при ХГДН на структуру и свойства каталитических покрытий для конверсии углеводородного сырья в водородное топливо. Разработана технология, позволяющая получать иммобилизованные каталитические покрытия со степенью превращения метана 47 %
7. Проведено экспериментальное исследование влияния температурно-скоростных параметров процесса ХГДН на свойства полученных износостойких функционально-градиентных покрытий на основе микрокристаллических сплавов систем Al-Sn-Zn и Cu-Al-Sn. Разработана технология, позволяющая получать износостойкие покрытия с высокими адгезивными характеристиками.
8. Для оптимизации режимов ХГДН разработана технология получения дисперсных порошков из неравновесных материалов заданного фракционного состава методом универсально-дезинтеграторно - активаторной обработки.
- 9 Показаны перспективы широкого использования технологии ХГДН для получения номенклатуры конкурентоспособных изделий.

#### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1 Джурицкий Д.В. Исследование теплофизических особенностей процесса сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления функциональных покрытий // Вопросы материаловедения. - 2002. - № 2(30). - С. 47 - 52.
- 2 Джурицкий Д.В. Исследование теплофизических особенностей процесса сверхзвукового холодного газодинамического напыления применительно к процессу пайки // Сб. докладов конференции молодых специалистов ЦНИИ КМ «Прометей». - 2001. - СПб.
3. Джурицкий Д.В. Некоторые технологические и структурные особенности активированной пайки аморфными припоями // Вопросы материаловедения - 2002. - № 2(30). - С. 72 - 78.
4. Джурицкий Д.В. Консолидация тонкостенных конструкций методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления // Сб. трудов «Сварка и родственные технологии в современном мире». - 2002. - т. 2. С. 53 - 57.
- 5 Джурицкий Д.В. Перспективы использования технологии активированной пайки аморфными припоями для получения конструкций из титана и его сплавов // Сб докладов конфе-

- ренции «Экспортное и импортозамещающее производства к 300-летию Санкт-Петербурга» - 2003. С. 32 - 37.
- 6 Сплав на основе никеля - пат 2219279 Рос Федерация: МПК C22 C45/04 / Фармаковский Б.В., Джурицкий Д.В., Васильев А.Ф., Кузнецов П.А.4; заявитель и патентообладатель ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» - № 2002105823/02; опубл. 20.12.2003 - 4 с.
  - 7 Джурицкий Д.В. Исследование процесса нанесения покрытий из разнородных материалов на металлические подложки методом ХГДН // Вопросы материаловедения. - 2003. - № 2(34). - С. 38 - 45.
  8. Джурицкий Д.В., Фармаковский Б.В. Консолидация тонкостенных конструкций методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления // Тезисы докладов «Сварка и родственные технологии в современном мире (материалы международной научно-технической конференции)». - 2002. - т. 2. - С. 131 - 133.
  - 9 Использование сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения каталитических покрытий для систем паровой конверсии топлива и химической регенерации тепла / Д.В. Джурицкий, Т.С. Виноградова, Б.В. Фармаковский и др. // Сб трудов III Международного симпозиума «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике» - 2003. - СПб. - ХК «Ленинец». - С. 23 - 31.
  10. Перспективы использования метода холодного газодинамического напыления для восстановления металлоконструкций / Д.В. Джурицкий, Б.В. Фармаковский, И.В. Улин // Тез. докл 5-я Международная практическая конференция-выставка «Технологии ремонта, восстановления, упрочнения и обновления машин, механизмов, оборудования и металлоконструкций». 2003. - СПб.
  11. Использование сверхзвукового холодного газодинамического напыления для получения каталитических покрытий для систем паровой конверсии топлива и химической регенерации тепла / Д.В. Джурицкий, Б.В. Фармаковский, Т.С. Виноградова // Тез докл. 3-го Международного симпозиума «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике» - 2003 - СПб. - ХК «Ленинец». С. 24 - 29.
  - 12 Usage of supersonic Cold Gas-Dynamic Spraying (CGDS) for Obtaining a Catalytic Coatings for Systems of Steam Reforming of Fuel and Chemical Heat Recovery / B.V. Farmakovskiy, A.V. Korabelnikov, D. V. Dzhurinskiy, T. S. Vinogradova, I. C. Mashek // LENINETZ HOLDING CO NIPGS SAINT PETERSBURG (RUSSIA) HYPERSONIC SYSTEM RESEARCH INST. AIAA. - 2003. - USA. - Reno. - p. 67.
  13. Джурицкий Д.В. Разработка методики исследования и оптимизация технологии сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления при консолидации алюминиевых конструкций // Вопросы материаловедения. - 2004. - №1(37). - С. - 41 - 49.
  - 14 Исследование процесса сверхзвукового «холодного» газодинамического напыления для получения каталитических покрытий систем паровой конверсии топлива ГЛА / Д.В. Джурицкий, Т.С. Виноградова, Б.В. Фармаковский // Тез. докл 4-ого Международного симпозиума «Термохимические процессы в плазменной аэродинамике» - 2004 - СПб. - ХК «Ленинец». С. 28 - 34.
  - 15 Джурицкий Д.В. Особенности технологии активированной пайки аморфными припоями при получении конструкций из титана и его сплавов // Тез докл Выездная сессия-симпозиум ММАГС Московской межотраслевой ассоциации главных сварщиков. - 2004. - СПб. - ЦНИИ КМ «Прометей». С. 12-15.
  - 16 Development of the materials for power unit and active thermal protection systems of hypersonic vehicles / T.S. Vinogradova, P. A. Kuznetsov, B. Farmakovskiy // 43rd AIAA Aerospace Science Meeting and Exhibit. - AIAA. - 2005. - USA. - Reno. - P. 89.

Лицензия ЛР №020593 от 07.08.97

---

Подписано в печать 31.01.2006. Формат 60x84/16. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 1.0 Тираж 100. Заказ 269б.

---

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором,  
в Цифровом типографском центре Издательства Политехнического университета.  
195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29.

Тел.: 550-40-14

Тел./факс: 247-57-76

2006A  
2969

- 2969