

На правах рукописи

ШОЛКИН Сергей Евгеньевич

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МИКРОПЛАЗМЕННОГО ОСАЖДЕНИЯ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ С ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОСТРУКТУРЫ**

Специальность 05.16.01 — Металловедение и термическая обработка
металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург-2010

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» и ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей»

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор,
Александров Сергей Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
старший научный сотрудник,
Абрамов Алексей Александрович
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Вайнерман Абрам Ефимович

Ведущая организация: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им.Д.Ф. Устинова

Защита состоится «17» февраля 2011 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.229.03 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет» по адресу: 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургского государственного политехнического университета».

Автореферат разослан « ____ » _____ 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук,
профессор

Кондратьев С.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В мировой практике широко используют технологии, основанные на изготовлении изделия из недорогого, хорошо обрабатываемого материала и последующего нанесения на него покрытия для обеспечения требуемых поверхностных свойств.

В связи с многообразием задач по приданию поверхности требуемых свойств к настоящему времени разработано большое количество технологических процессов нанесения покрытий. Одним из эффективных способов улучшения поверхностных свойств деталей больших размеров является газодинамическое осаждение, позволяющее покрывать поверхность деталей любого размера и создавать поверхностные слои толщиной до нескольких миллиметров.

Наиболее распространенным в промышленности вариантом газопламенного осаждения является плазменное, для которого используются плазмотроны мощностью 15-40 КВт с длиной струи 7-10 см.

Как показывает анализ литературы, дальнейшее совершенствование газотермических методов основано на использовании исходных наноструктурированных порошков, что позволяет получать наноструктурированные покрытия. Использование подобных композиционных реагентов для традиционных плазмотронов часто является неэффективным, так как не позволяет сохранить наноструктуру исходного порошка из-за интенсивного термического воздействия на него плазменной струи.

В связи с этим особый интерес представляет сравнительно новый и малоизученный метод микроплазменного осаждения (МПО), основными характеристиками которого является малая мощность используемых плазмотронов (2-3 КВт) и небольшая длина плазменной струи (1-2 см). Можно надеяться, что реализация процесса при таких параметрах позволит снизить время пребывания частиц в плазменной струе, и, следовательно, обеспечить сохранение структуры исходного порошка.

Решение этой задачи требует предварительного исследования влияния параметров процесса микроплазменного осаждения на физико-механические свойства и структуру покрытия.

На основании вышеизложенного можно заключить, что тема диссертационной работы, посвященной комплексному исследованию процесса микроплазменного осаждения, включая процессы создания новых

композиционных порошковых реагентов и технологию осаждения покрытий на их основе, является актуальной.

Целью работы является разработка технологических принципов формирования методом микроплазменного осаждения функциональных и функционально-градиентных покрытий с элементами наноструктуры, характеризующихся высокой коррозионной и износостойкостью.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи**:

1. Систематизировать, обобщить и проанализировать научно-техническую литературу по проблеме создания исходных композиционных порошков, а также нанесения функциональных покрытий методами газотермического осаждения.
2. Провести экспериментальные исследования и обосновать выбор методов создания композиционных порошковых реагентов с элементами субмикроструктуры и наноструктуры, перспективных для использования в микроплазменных технологиях.
3. На примере базового сплава X20ЮБИТ исследовать влияние температурно-скоростных параметров процесса микроплазменного осаждения на основные физико-механические характеристики функциональных покрытий.
4. Выявить общие закономерности получения покрытий с элементами наноструктуры методом микроплазменного осаждения с использованием порошков систем Fe-Cr-Al, Al-Zn-Sn, а также Al, Cr, WC/Co, Al₂O₃.
5. Рекомендовать на основании установленных закономерностей технологические режимы получения наноструктурированных покрытий, обладающих заданным комплексом свойств.
6. Провести комплексные исследования влияния технологических режимов осаждения на формирование структуры функциональных и функционально-градиентных покрытий.
7. Оценить возможность практического применения разработанных функциональных и функционально-градиентных покрытий с элементами наноструктуры и создания на их основе изделий с требуемыми поверхностными свойствами.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

1. Экспериментально установлены закономерности синтеза исходных наноструктурированных порошковых композиций, заключающиеся в том, что прочность связи частиц нанопорошка с поверхностью частиц материала основы позволяет подавать их в плазменную струю. Показано, что конечная

высокотемпературная обработка позволяет удалить излишний материал связки и сохранить фазовый состав исходных частиц.

2. Выявлены закономерности влияния температурно-скоростных параметров процесса микроплазменного осаждения на основные физико-механические характеристики покрытий. Показано, что основной причиной образования пористости покрытия является недостаточно однородное расплавление порошкового реагента.

3. Экспериментально выявлен характер влияния состава и структуры порошковых реагентов на основные физико-химические свойства получаемых микроплазменным осаждением покрытий. Показано, что микроплазменное осаждение позволяет сохранить наноструктуру исходного порошка, снижая пористость покрытий до 1% и уменьшая скорость коррозии покрытий.

4. Определен характер взаимосвязи структуры функционально-градиентных покрытий, получаемых микроплазменным осаждением, и их физических и механических свойств. Показано, что возможно наносить покрытия, одновременно изменяя содержание компонентов, что позволяет объединять высокую адгезионную прочность покрытия с высокой твердостью и износостойкостью.

Объектами исследования являлись метод микроплазменного осаждения покрытий, методы создания исходных композиционных порошковых материалов, композиционные порошки и функциональные покрытия на их основе.

Методы исследования. Для решения поставленных задач применяли современные методы исследования структуры и свойств материалов: оптическую и электронную микроскопию; рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализ, лазерную дифракцию, измерение удельной поверхности по методу БЭТ, гравиметрический анализ, методы анализа твердости и микротвердости, а также обработку экспериментальных данных с применением статистических методов анализа результатов на ЭВМ.

Достоверность результатов исследования, основных положений и выводов обеспечивается использованием для исследований аттестованного аналитического оборудования, воспроизводимостью полученных результатов, применением методов математической статистики для обработки данных, корреляцией результатов с другими исследователями. Достоверность определяется документальными свидетельствами внедрения готовых изделий с покрытиями в области авиационного производства и ремонта и восстановления деталей машин.

Практическая ценность работы:

1. Разработан метод создания композиционных порошковых реагентов с элементами наноструктуры.
2. Разработаны технологии получения функциональных покрытий с пониженным уровнем пористости на основе порошковых материалов с элементами наноструктуры.
3. Разработан способ обеспечения адгезионной прочности микроплазменных покрытий, основанный на использовании подслоя, нанесенного методом сверхзвукового «холодного» газодинамического осаждения, или композиционных порошков
4. Разработана схема реализации процесса микроплазменного осаждения функционально-градиентных покрытий, обеспечивающая высокий уровень адгезии, повышение микротвердости и износостойкости.
5. Даны рекомендации по расширению областей практического применения метода МПО.
6. Результаты исследования внедрены в практику подготовки студентов СПбГПУ по специальностям «Наноматериалы» и «Материаловедение и технологии новых материалов».

Основные выводы работы подтверждаются результатами и испытаниями на опытном производстве. Результаты работы внедрены и эксплуатируются на предприятиях Санкт-Петербурга и области (ХК «Ленинец», ООО «Интех»). Создан научно-производственный участок по нанесению покрытий на опытном производстве ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей».

На защиту выносятся следующие положения:

1. Выявленные взаимосвязи между параметрами процесса микроплазменного осаждения и строением и свойствами покрытий.
2. Совокупность физико-химических закономерностей, определяющих условия формирования покрытий сплава Х20Ю6ИТ методом МПО.
3. Закономерности процесса синтеза композиционных порошков, не имеющего ограничения по химическому и фракционному составу исходных компонентов для процессов газотермического нанесения покрытий.
4. Технология микроплазменного осаждения износостойких и коррозионностойких покрытий с элементами наноструктуры, позволяющая снизить пористость покрытий до 0.5% и повысить микротвердость в 2 раза (заявка на патент РФ).
5. Технология микроплазменного осаждения коррозионностойких покрытий металлического Cr в качестве замены традиционной технологии нанесения коррозионностойких покрытий из материалов, не отвечающих требованиям по

малоактивируемости под действием облучения и быстрого спада наведенной активности во времени.

6. Способ нанесения функционально-градиентного покрытия за счет использования подачи порошкового реагента из двух независимых дозаторов, который позволяет в процессе осаждения регулировать значение твердости по толщине покрытия с сохранением высокой адгезионной прочности (заявка на патент РФ).

Апробация работы. Основные результаты работы были обсуждены на отечественных и зарубежных конференциях, в том числе на: I и II Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008, 2009 гг.); II Международном форуме европейской организации сварки EJC-PISE «Плазменные и электронно-лучевые технологии для защитных покрытий» (Киев, Украина, 2010 г.); Международном молодежном научно-производственном форуме «Будущее высоких технологий и инноваций за молодой Россией» (Санкт-Петербург, 2008 г.); VII и VIII конференции молодых ученых и специалистов в ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей» (Санкт-Петербург, 2008, 2009 г.); VII конференции молодых специалистов организаций авиационной, ракетно-космической и металлургической промышленности России (Королев, 2008 г.).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 15 работ, из них 2 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ, подано 3 заявки на патенты РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложений, содержит ___ машинописных листов, включая ___ рисунков, ___ таблиц, ___ наименований библиографических ссылок и ___ приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, раскрывается ее научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, аннотировано изложено ее содержание по главам.

В первой главе рассмотрены виды функциональных материалов, среди которых особое место занимают функциональные покрытия, позволяющие как придавать недорогой детали требуемые поверхностные свойства, так и обеспечивать восстановление поверхности детали. Выделены практически важные задачи по созданию износ- и коррозионностойких покрытий для

восстановления деталей с повышенной твердостью, созданию коррозионностойких покрытий из материалов, характеризующихся малоактивируемостью под действием облучения и быстрого спада наведенной активности во времени.

Как показывает анализ рынка функциональных покрытий, основными используемыми технологиями их создания являются технологии газотермического осаждения (более 65%).

На основе критического обзора литературных данных установлено, что современные тенденции развития газотермических методов состоят в создании наноструктуры в покрытии за счет использования наноструктурированных порошков при осаждении. Анализ с точки зрения сохранения фракционного и химического состава традиционных подходов к созданию композиционных порошков позволил выбрать в качестве основных способов синтеза реагентов для напыления с элементами наноструктуры следующие методы: распылительная сушка и грануляция с использованием материала связки.

В качестве базового материала для исследования выбран сплав марки Х20Ю6ИТ, основными свойствами которого являются твердость до 2,3 ГПа, высокая износо- и коррозионностойкость. Для использования в качестве армирующего компонента выбраны порошковые материалы: WC и Al₂O₃.

На основании сравнительного анализа методов газотермического осаждения покрытий (детонационное, плазменное, высокоскоростное осаждение) сделаны выводы о том, что основными недостатками этих методов является высокая мощность и длина плазменной струи (например, для плазменного осаждения мощность 15-40 КВт и длина струи 7-10 см), а также интенсивное термическое воздействие на подложку.

Сравнительно недавно появился мало изученный метод микроплазменного осаждения, основными характеристиками которого является малая мощность используемого плазмотрона (2-3 КВт) и небольшая длина плазменной струи (1-2 см). Данные о практическом применении такого метода являются фрагментарными, что не позволяет сделать однозначный вывод о возможности его использования для нанесения композиционных порошков с элементами наноструктуры. Также отсутствуют сведения об осаждении этим методом покрытий из сплава Х20Ю6ИТ, что требует проведения отдельных исследований по выявлению закономерностей осаждения таких слоев.

На основании проведенного в главе анализа сформулированы цель работы и задачи исследования.

Во второй главе приводятся описания используемых в работе технологических процессов, материалов, технологического и диагностического оборудования и методик исследования.

Для работы использованы следующие порошковые материалы: порошок сплава Х20Ю6ИТ (фехраль), порошок хрома марки ПХ-1, карбида вольфрама с кобальтом ВК-15 и ВК-25, нанопорошки оксида алюминия. Размер порошков Х20Ю6ИТ, ПХ-1, ВК-25 от 30 до 180 мкм, размер порошка ВК-15 – 1-5 мкм, средние размеры нанопорошков оксида алюминия 25 мкм – производитель ООО «Нанокорунд», г. Саров, 100 нм – производитель ИМЕТ РАН.

Осаждение покрытий осуществлялось на установке УГНП 8/3500, оснащенной роботом-манипулятором и вращателем деталей. Основные характеристики установки:

1.	Потребляемая мощность, не более	2,5 кВт
2.	Рабочие газы	Аргон, азот
3.	Расход газа, не более	5 л/мин
4.	Расход осаждаемого порошка	(20-200) г/час

В микроплазматроне установки УГНП 8/3500 нагрев плазмообразующего и транспортирующего газа, а также порошка происходит одновременно. Подача порошка на начальном участке дуги в плазматроне с секционированными межэлектродными вставками позволяет значительно увеличить устойчивость за счет фиксированной привязки анодного участка дуги.

Как показывает анализ литературы, для повышения адгезии перед осаждением исходную поверхность следует подвергнуть струйно-абразивной обработке частицами с размером от 100 до 200 мкм для достижения минимальной шероховатости не менее 15-20 мкм.

В работе использованы следующие методы исследования состава, структуры и свойств:

Методом оптического анализа с использованием последующей математической обработки микрофотографий исследовали закрытую пористость покрытий. Для этого на трех произвольно выбранных участках покрытия проводили расчет по темному полю площади пор с последующим вычислением ее отношения к общей площади покрытия.

Для определения формы частиц и размера зерна в работе использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Рентгеноспектральный анализ позволил сделать вывод об элементном составе порошка. Анализ фазового состава полученных порошков и покрытий проводили рентгенофазовым методом.

Для анализа дисперсности порошка использован метод лазерной дифракции на установке Malvern Mastersizer 2000 - регистрации рассеянного света от частиц, угол рассеяния которого пропорционален размеру частиц.

Для определения адгезионной прочности использован метод штифтового отрыва на разрывной машине Instron 1000. Твердость и микротвердость покрытий анализировали на микротвердомерах.

Исследование скорости коррозии покрытия проведено методом электрохимических исследований, которые предусматривают снятие потенциодинамических поляризационных кривых. Результаты их анализа позволяют дать быструю оценку сравнительной коррозионной активности покрытий.

В третьей главе проведены исследования и сравнительный анализ методов получения порошковых материалов, применяемых в качестве исходных для микроплазменного осаждения. Экспериментально изучены методы механического синтеза, распылительной сушки и грануляции с использованием органического связующего.

Результаты проведенных исследований показывают, что метод механического смешивания не позволяет создать однородную смесь из порошков с различающимся на несколько порядков размером частиц. Такой метод следует использовать только для создания механических смесей порошков, близких по плотности и размерному фактору.

Исследование метода распылительной

сушки, представляющего собой распыление исходного раствора суспензии из форсунки в поток горячего газа с практически мгновенным испарением растворителя и образованием порошковой смеси в форме сфер микронных размеров, проводили для порошка Al_2O_3 .

Результаты анализа методом лазерной дифракции показывают, что средний объемный диаметр частиц равен 4,3 мкм.

Анализ микрофотографии наноструктурированного порошка оксида алюминия, полученной методом электронной микроскопии (рис.1.), позволяет сделать вывод о сферической форме образующихся частиц, а также о том, что размер зерен, из которых состоит наноструктурированный порошок, составляет 200 нм.

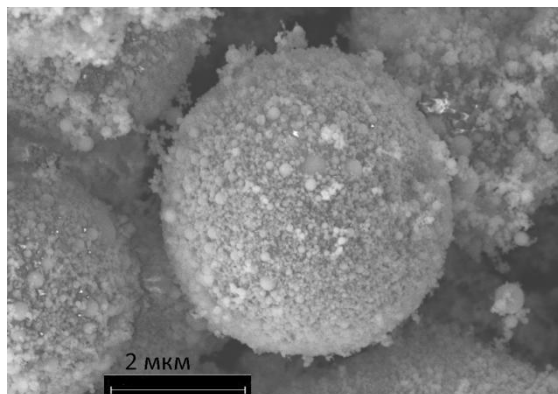


Рис. 1. Электронная микрофотография частицы композиционного порошка Al_2O_3

Результаты проведенного исследования выявили следующую особенность метода распылительной сушки - возможность агломерации частиц малых размеров в единую композицию сферической формы. Установлено, что используемое технологическое оборудование (распылительная сушилка Vuchi 290) не позволяет получать порошки с размером частиц крупнее 10 мкм. Как показали результаты предварительных экспериментов по микроплазменному осаждению, частицы такого небольшого размера не достаточно хорошо захватываются потоком газа, что препятствует их использованию в качестве реагентов при осаждении.

На основании предварительного анализа литературы более перспективным с точки зрения получения частиц требуемого размера (менее 40 мкм) является метод грануляции с использованием материала связки. Исследование метода проводили применительно к порошкам вольфрама и оксида алюминия.

Метод грануляции с использованием материала связки заключается в увлажнении порошков, имеющих плохую сыпучесть и недостаточный размер частиц, раствором связующего вещества – поливинилового спирта и гранулированием влажной массы. На последнем этапе производится высокотемпературное спекание порошков, которое позволяет повысить прочность частиц и удалить связующее.

Сравнение результатов рентгенофазового анализа исходного нанопорошка, наноструктурированного порошка и полученного покрытия демонстрирует, что при термообработке исходного порошка в вакууме не происходит изменение

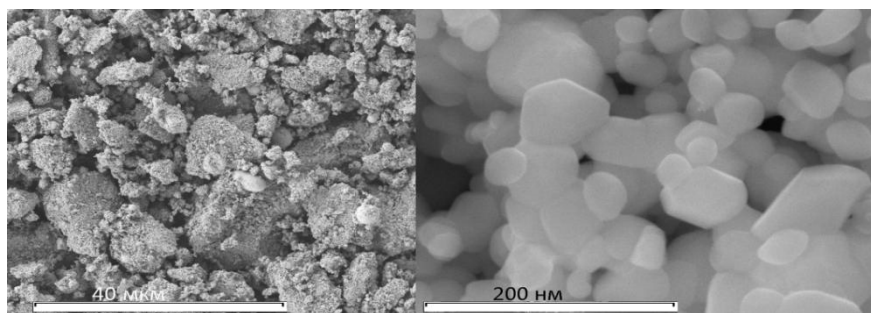


Рис. 2. Электронные микрофотографии композиционного порошка Al_2O_3

фазового состава исходного порошка. Установлено, что в процессе осаждения вольфрамовый порошок не окисляется.

По электронным микрофотографиям (рис. 2), полученным методом

электронной микроскопии, видно, что частицы порошка вольфрама характеризуются осколочной формой с размером 15-40 мкм. Средний размер зерна наноструктурированных частиц равен 90 нм, что превосходит размер частиц исходного нанопорошка вольфрама, равный 40 нм.

Размер частиц порошка позволяет использовать его для подачи в струю плазмы при осаждении. На основании этого можно заключить, что технология

грануляции с использованием материала связки может быть использована для широкого ряда материалов.

В четвертой главе проведены экспериментальные исследования закономерностей получения покрытий сплава марки X20Ю6ИТ методом микроплазменного осаждения, а также зависимостей физико-механических свойств покрытий от технологических параметров.

Для оценки удельной энергии, переносимой струей плазмы, рассмотрена методика расчета, которая заключается в вычислении разности между электрической мощностью дуги и теплотерями в конструкцию. Полученная в результате величина мощности, отнесенная к объему плазмообразующего газа, использована для построения градуировочных кривых для плазмотрона. Показано, что разбавление азотом (20%) плазмообразующего газа (аргона) повышает удельную энергию плазменной струи на 50%. Анализ структуры полученных покрытий оксида алюминия методом сканирующей электронной микроскопии позволил сделать вывод, что средний размер зерна покрытия возрастает с 40 до 90 нм при повышении энергии с 5800 до 7200 Дж/л.

Результаты исследования зависимости пористости покрытий от массового расхода порошка показывают, что увеличение расхода порошка ведет к снижению пористости. По-видимому, увеличивается количество поступающих в единицу времени к подложке частиц, которые более однородно распределяются по площади покрываемой поверхности.

При массовом расходе более 0,5 кг/час пористость увеличивается, вероятно, в связи с «охлаждением» струи плазмы, т.е. недостатком энергии для расплавления всего объема порошка, что также ведет к снижению коэффициента использования порошка.

Анализ зависимости пористости покрытия от скорости сканирования плазменной струей поверхности подложки показывает, что уменьшение скорости перемещения струи приводит к уменьшению пористости в связи с увеличением количества порошка, поступающего в зону осаждения, и повышением контактной температуры частиц при взаимодействии с подложкой, что улучшает переплавление слоев покрытия и, соответственно, снижает пористость.

Пористость покрытия увеличивается при скоростях сканирования плазменной струей менее 15 мм/с, вероятнее всего, в связи с перегревом подложки, приводящим к появлению локальных дефектов.

Результаты анализа зависимости величины адгезии покрытия к подложке от расстояния между срезом сопла плазмотрона и осаждаемой поверхностью

позволили выявить тот факт, что адгезия постепенно возрастает с уменьшением расстояния осаждения с 4,0 до 3,0 см, вероятно, в связи с повышением температуры подложки. По-видимому, происходит повышение контактной температуры за счет повышения температуры поверхности, что приводит к увеличению времени затвердевания частиц и времени сплавления частиц с подложкой. В экспериментах по осаждению покрытия с расстоянием между срезом сопла плазмотрона и поверхностью менее 3,0 см происходил отрыв покрытия из-за интенсивного термического влияния на подложку плазменной струи.

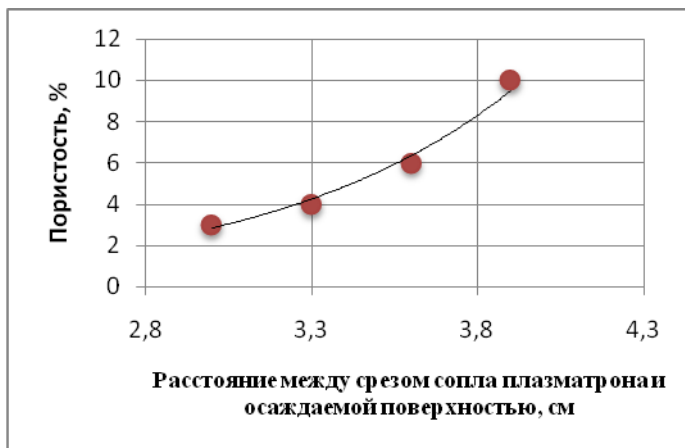


Рис. 3. Графическая зависимость пористости покрытия от изменения расстояния между срезом сопла плазмотрона и осаждаемой поверхностью.

График зависимости пористости покрытия от расстояния между срезом сопла плазмотрона и осаждаемой поверхностью (рис. 3) демонстрирует уменьшение пористости с уменьшением этого расстояния. Уменьшение указанного расстояния, по-видимому, ведет к повышению контактной температуры и уменьшению области экспонирования поверхности плазменной струей. Повышение контактной температуры за счет нагрева подложки увеличивает время нахождения в контакте при высокой температуре частиц с

подложкой и между собой, что приводит к снижению количества пор. Уменьшение пятна осаждения позволяет частицам более полно занимать площадь покрываемой поверхности.

График зависимости изменения пористости покрытия от количества энергии, переносимого струей плазмы (рис. 4), имеет линейный характер. Анализ микрофотографий поперечных сечений покрытий показывает, что количество и размер пор определяется остаточными непереплавленными

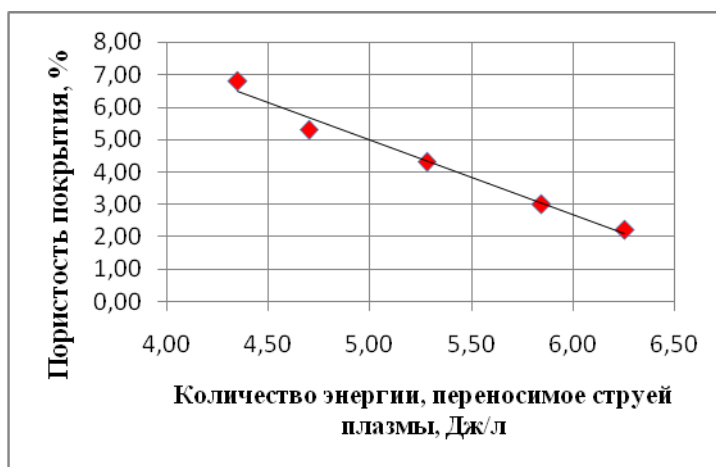


Рис. 4. График зависимости пористости покрытия от количества энергии переносимого струей плазмы

частицами исходного порошка в покрытии. Увеличение энергии, переносимой струей плазмы, повышает контактную температуру частиц на поверхности осаждения, улучшая переплавление слоев покрытия и, таким образом, снижая пористость.

Анализ полученного при микроплазменном осаждении с рекомендуемыми параметрами покрытия из сплава марки Х20Ю6ИТ показывает, что при осаждении возможно достичь снижения величины закрытой пористости до 3-5% и адгезии вплоть до 35 МПа.

Микротвердость таких покрытий находится в интервале от 1,9-2,0 ГПа, а скорость коррозии, измеренная методом потенциодинамических поляризационных кривых, может достигать 0,2 мм/год.

Результаты исследования влияния размера исходного порошка на пористость покрытия (рис. 5) показывают, что пористость покрытия с уменьшением размера частиц снижается. По-видимому, причиной этого является более однородное переплавление частиц порошка меньшей фракции, а также тот факт, что такие частицы за счет меньшего размера более плотно упаковывают образующийся слой. Следует отметить, что существует технологическое ограничение нижней границы используемых частиц, связанное с невозможностью однородной подачи в струю частиц менее 20 мкм.

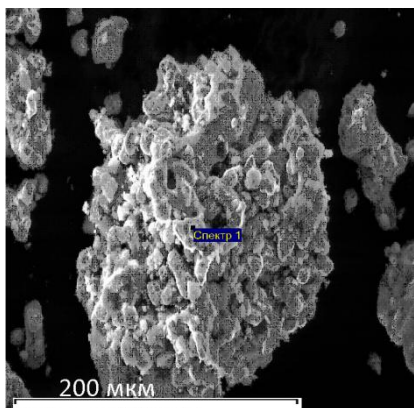


Рис. 6. Электронная микрофотография композиционного порошка сплава Х20Ю6ИТ и Al_2O_3

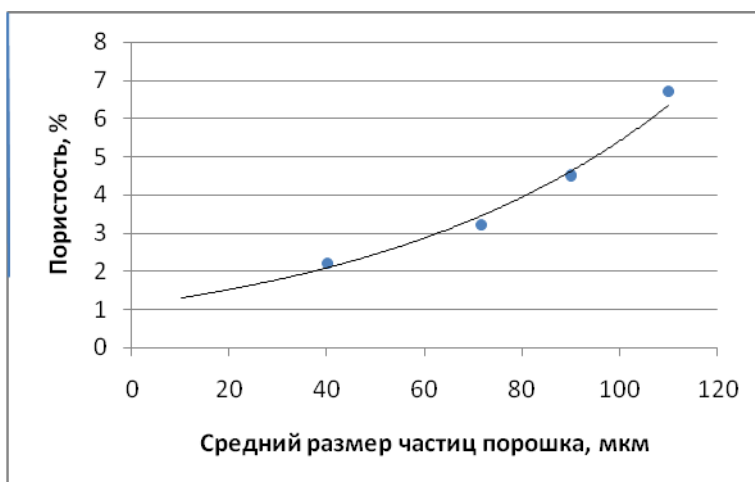


Рис. 5. График зависимости изменения пористости покрытия от фракционного состава осаждаемого порошка.

Наиболее эффективная фракция порошка для напыления, которая позволяет достигнуть пористости, равной 2%, получена при использовании сит 40-63 мкм.

Второй подход к созданию беспористых покрытий заключается в использовании для осаждения композиционного реагента, состоящего из нескольких веществ. В работе опробован порошковый композит сплава Х20Ю6ИТ с равномерно распределенным армирующим элементом (карбидом вольфрама субмикронного

размера и нанопорошком оксида алюминия (рис.6.)).

Исследование покрытий с армирующим элементом - карбидом вольфрама - показало, что пористость таких покрытий составляет 1,5-2,5% при значительном повышении уровня микротвердости образующегося слоя (3,7-4,4 ГПа по сравнению с 2,4-2,6 ГПа для чистого сплава X20Ю6ИТ).

Анализ покрытий с нанопорошком оксида алюминия в качестве армирующего элемента показал снижение пористости относительно слоя из сплава фехраль до 1% при незначительном повышении твердости. Исследование покрытия и исходного порошка методом рентгенофазового анализа показало, что фазовый состав исходного порошка сохранился при осаждении.

В пятой главе рассмотрены примеры использования полученных закономерностей для решения практических задач.

Экспериментально показано, что созданное методом МПО покрытие из металлического хрома, позволяет решить важную производственную проблему по защите внутренней поверхности атомных реакторов, изготавливаемых из новой стали марки 15X2B2ФА-А, от воздействия коррозионной среды в процессе эксплуатации. Анализ полученных опытных образцов показал, что они характеризуются низкой пористостью, равной 1,8-3,6%, а значение скорости коррозии уменьшалось до 0,0081 мм/год. В рамках проведенного исследования показано преимущество метода микроплазменного осаждения по сравнению с традиционным плазменным и детонационным осаждением, выражающееся в снижении скорости коррозии формируемых покрытий в 3 раза, а пористости – в 2 раза.

Рассмотренная в главе 4 технология была опробована для создания беспористого покрытия с высоким уровнем твердости и износостойкости на основе применения композиционного порошка из микронных и субмикронных частиц карбида вольфрама с кобальтом. Анализ полученных опытных образцов показал, что использование таких композиционных порошков позволяет уменьшить пористость покрытия с 4-5% до 1,5-2%, при этом наблюдается некоторое увеличение твердости до 8,0 ГПа.

Для решения материаловедческих задач по созданию покрытий с повышенными требованиями по уровню пористости, адгезии и твердости разработана схема осаждения функционально-градиентного покрытия.

Схема нанесения такого покрытия заключается в изменении относительного количества реагентов, подаваемых в плазму, что приводит к созданию покрытия с равномерно изменяющейся по толщине твердостью. Для

реализации подобной схемы предложена технология осаждения покрытия из двух дозаторов.

В качестве первого матричного компонента использован износостойкий сплав Al-Zn-Sn, а в качестве второго – микронный порошок оксида алюминия. Результаты измерений микротвердости покрытия, полученного по описанной технологии, показали увеличение твердости с 0,6 ГПа до 3,3 ГПа. Такие покрытия обеспечивают отсутствие напряжений, обусловленных разностью коэффициентов термического расширения компонентов, и высокую адгезию покрытия к подложке.

Общие выводы.

1. Выявлены основные закономерности создания композиционных порошков для осаждения методом грануляции с использованием органического связующего. Показано, что при конечной высокотемпературной обработке не происходит фазовых превращений в частицах, эта обработка позволяет удалить весь излишний материал связки. Обоснован процесс нанесения полученных композиционных порошков, позволяющих сохранить наноструктуру покрытия.

2. Проведены экспериментальные исследования методов создания композиционных порошковых реагентов с элементами наноструктуры для осаждения. Показано, что метод грануляции с использованием органического связующего позволяет использовать в качестве реагентов порошки любого требуемого фракционного и химического состава.

3. Выявлены основные закономерности влияния температурно-скоростных параметров процесса микроплазменного осаждения сплава X20Ю6ИТ на физико-механические свойства покрытий. Показано, что основной причиной образования пористости покрытия является недостаточно однородное расплавление порошкового реагента.

4. Установлено, что покрытия с пористостью до 3% могут быть получены при количестве энергии, переносимом плазменной струей, равном 7500 Дж/л и расстоянии между соплом и подложкой 3,3 см.

5. Показано, что использование в качестве реагента композиционных порошков с элементами наноструктуры позволяет снизить пористость функциональных покрытий до 1% при повышении микротвердости покрытия в 2 раза.

6. Разработана технология микроплазменного осаждения коррозионностойких покрытий металлического Cr на внутреннюю поверхность атомных реакторов с уровнем пористости 1,8-3,6% и скоростью коррозии 0,0081 мм/год.

7. Разработана схема осаждения с использованием двух автономных дозаторов для получения функционально-градиентных покрытий с высокой адгезией и регулируемым по толщине покрытия уровнем твердости. Показана возможность повышения твердости покрытий системы Al-Zn-Sn с добавкой оксида алюминия с 0,6 ГПа до 3,3 ГПа.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. **Шолкин, С.Е.** Создание управляемой наноструктуры в покрытии, полученном методами газотермического напыления/ *С.Е. Шолкин, М.А. Юрков // Вопросы материаловедения. – 2010. – №2(62). – С. 68-74.*

2. **Шолкин, С.Е.** Микроплазменное напыление функциональных наноструктурированных покрытий на основе Al₂O₃/ *С.Е. Шолкин // Металлообработка. – 2010. – №6(60). – С. 39-43.*

3. **Шолкин, С.Е.** Технологии получения дисперсных материалов с использованием ударно-дезинтеграторного метода и функционально-градиентных покрытий методами сверхзвукового холодного газодинамического напыления и микроплазменного напыления/ *С.Е. Шолкин, Д.А. Геращенко, М.А. Юрков // Материалы 10-й международной науч.-практ. конференции «Технологии ремонта, восстановления, упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки», СПб., 15-18 апр. 2008 г. – СПб. : Изд-во Политехнического университета, 2008. - С. 83-89.*

4. **Шолкин, С.Е.** Наноструктурированные покрытия, получаемые методом сверхзвукового холодного газодинамического напыления с использованием нанопорошков/ *С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, Д.А. Геращенко, Н.В. Маренников, Е. А. Самоделкин, О.С. Сергеева, А.В. Самохин, Н.В. Алексеев. // Труды очередной международной нанотехнологической ассамблеи, Харьков, Украина, 26-30 мая 2008 г. – Харьков, Украина:Изд-во ННЦ «ХФТИ», 2008. – С. 87-94.;*

5. **Шолкин, С.Е.** Наноструктурированные покрытия с широким спектром эксплуатационных свойств, полученных методом микроплазменного напыления/ *С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, И.В. Улин// Сб. док. IX конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», СПб., 23-25 июня 2010 г – СПб.: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2010 - С. 23;*

6. **Шолкин, С.Е.** Методика определения виброакустических характеристик конструкционных материалов с помощью комплекса LMS SCADAS III/ *С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, К.А.Кузьмин. // Сб. док. VIII конференции молодых*

ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», СПб., 22-23 июня 2009 г – СПб.: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2009 - С. 38-39;

7. Шолкин, С.Е. Возможности технологии микроплазменного напыления для нанесения функциональных покрытий/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков. // Сб. док. VII конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», СПб., 26-27 июня 2008 г – СПб.: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2008. - С. 17;

8. Шолкин, С.Е. Технология сверхзвукового гетерофазного переноса для получения функционально-градиентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, Д.А. Геращенко // Сб. док. конференции ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы, Уфа, 4-9 августа 2008 г. – Уфа: Изд-во ИПСМ РАН, 2008. – С. 212-213;

9. Шолкин, С.Е. Научно-технологический модуль нанотехнологического комплекса ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей для получения нанопорошков и наноструктурированных функциональных покрытий и оперативного контроля структуры и свойств/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков. // Сб. док. 1-й Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», Новосибирск, 11-16 окт. 2009 г. – Новосибирск : Изд-во Института катализа им. Г.К. Борескова, 2009. – С. 159;

10. Шолкин, С.Е. Наноструктурированные функционально-градиентные покрытия с регулируемой твердостью для защиты конструкций от износа / С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, П.А. Кузнецов.// Сборник тезисов докладов участников Второго международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 6-8 окт. 2009 г. – Москва:Изд-во гос. корпорации «Роснано», 2009. - С. 491-493;

11. Шолкин, С.Е. Наноструктурированные функционально-градиентные покрытия с регулируемой твердостью для защиты конструкций от износа/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, П.А. Кузнецов. // Сборник тезисов докладов участников Первого международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 4-6 дек. 2008 г. – Москва: Изд-во гос. корпорации «Роснано», 2008. - С. 491-493;

12. Шолкин, С.Е. Управляемое создание наноструктуры в полученном методами газотермического напыления покрытии/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, Д.А. Геращенко.// Труды конференции молодых ученых и специалистов ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей». СПб, 22-23 июня 2009 г. – СПб: Изд-во ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей», 2010. – С. 27-31.

13. Шолкин, С.Е. Исследование процесса микроплазменного нанесения наноструктурированных каталитических покрытий систем «металл - интерметаллид» и «металл – неметалл»/ С.Е. Шолкин, М.А. Юрков// Новые материалы и технологии в авиационной и ракетно-космической технике, Королев, 2008 г. – Королев: Изд-во ИПК «Машиприбор», 2008. – С. 52.
14. Шолкин, С.Е. Возможности технологии микроплазменного осаждения для нанесения функциональных покрытий/ С.Е. Шолкин // Аннотации докладов XX симпозиума «Современная химическая физика», Туансе, 15-26 сентября 2008 г. – Туансе: Изд-во МГУ, 2008. – С.29.
15. Sholkin, S.E. Perspective processes of supersonic heterophase transfer to wear- and corrosion-resistant coatings production for machine building industry competitive products / S.E. Sholkin, P.A. Kuznetsov, M.A. Yurkov, D.A. Gerashchenkov//Abstracts of papers of second international workshop «Plasma and electron beam technologies for protective coatings», Киев, 16-17 июня 2010 г. – Киев: Изд-во «Росс», 2010. – С. 27-28.
16. Заявка в 2009 г. на патент: «Сплав на основе системы «железо-алюминий-медь-карбид вольфрама».
17. Заявка в 2009 г. на патент: «Износостойкий наноструктурированный сплав на основе никеля системы Ni-Cr-Mo-WC».
18. Заявка в 2009 г. на патент: «Способ изготовления каталитического композиционного покрытия».

Автор выражает глубокую признательность за помощь в проведении экспериментальных исследований и подготовке работы к.т.н., доценту Фармаковскому Б.В.

Подписано в печать 20.11.2010 г. Формат 60×84 1/16.

Печать – офсетная. Усл. п. л. 1. Уч.-изд. л. 1,5

Тираж 90 экз. Заказ №2/153.

Отпечатано в типографии ФГУП ЦНИИ КМ «Прометей»

191015, Санкт-Петербург, улица Шпалерная, дом 49

Лицензия на полиграфическую деятельность

ЛР № 020644 от 13 октября 1997