

**ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПОТОКИ В ИННОВАЦИОННЫХ  
ТЕХНОЛОГИЯХ  
П.В.НИКИТИН**

«Янус-К»  
Москва  
2008



Издание осуществлено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту №???

В монографии приведены результаты исследований по развитию и совершенствованию НТГДМ-технологии, основная составляющая которых получена благодаря поддержке Фонда: №???, №???

УДК 536:621.793, 629.78.023.226

**Рецензенты:**

Член-корр. РАН Ю.В. Полежаев, д.т.н., профессор И.А. Лепешинский.

Никитин П.В. Гетерогенные потоки в инновационных технологиях. – М.: ЯНУС-К, 2009. – ??? С.

ISBN ????

На основе данных, опубликованных в отечественной и зарубежной печати, а также исследований, проведенных в Московском авиационном институте (государственном техническом университете) «МАИ», в монографии рассмотрены перспективы использования высокоскоростных гетерогенных потоков в инновационных технологиях. В частности, представлены и критически проанализированы традиционные газотермические методы (газопламенный, электродуговой, детонационный и плазменный). Эти методы в течение многих лет находят широкое применение для нанесения защитных покрытий в различных отраслях промышленности.

Особое внимание в книге уделено разработке методов и средств реализации нового газодинамического низкотемпературного метода (НТГДМ) формирования покрытий, приоритет на разработку которого получен МАИ в 1991 г. Разработанные на базе этого метода технологии получили наименование НТГДМ-технологий. Данный метод является логическим развитием холодного газодинамического метода (ХГМ), который был разработан в НИИ «Теоретической и прикладной механики» СО АН СССР и получил приоритет. ХГМ вызвал широкий интерес в мировой научной общественности и получил наименование «Cold Spray Process».

В предлагаемой читателю монографии представляется возможным познакомиться как с анализом процессов, сопутствующих формированию разнофункциональных покрытий НТГДМ-технологией, так и с оборудованием, разработанным в МАИ и получившим признание в ряде российских и зарубежных фирм.

Автор надеется, что книга может быть полезна научным и инженерным работникам, занимающимся вопросами взаимодействия сверхзвуковых гетерогенных потоков, а также вопросами нанесения защитных покрытий на металлические и неметаллические поверхности.

ISBN

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Условные обозначения и сокращения</b> . . . . .	
<b>Введение</b> . . . . .	
<b>Глава 1. Принципы и методы формирования покрытий</b> . . . . . ???	
1.1. Физико-химические принципы формирования защитных покрытий . . . . . ???	
1.1.1. Основы теории коррозии металлов . . . . . ???	
1.2. Сравнительный анализ газодинамических методов нанесения покрытий (преимущества и недостатки) . . . . . ???	
<b>Глава 2. Физические основы низкотемпературного газодинамического метода и диагностика параметров сверхзвуковых гомогенных и гетерогенных потоков</b> . . . . . ???	
2.1. Физические основы низкотемпературного газодинамического метода . . . . . ???	
2.2. Блок-схема реализации низкотемпературного газодинамического метода и ее описание . . . . . ???	
2.3. Описание газодинамического стенда лабораторного типа, реализующего НТГДМ-технологии . . . . . ???	
2.4. Методы и средства диагностики параметров сверхзвуковых потоков и свойств покрытий . . . . .	
2.4.1. Применение лазерной доплеровской анемометрии для диагностики двухфазных потоков . . . . . ???	
2.4.2. Определение плотности конвективного теплового потока . . . . . ???	
2.4.3. Определение температуры поверхности покрытия . . . . . ???	
2.4.4. Определение степени черноты покрытия экспериментальным методом . . . . . ???	
2.4.5. Методика испытания термостойких покрытий в высокотемпературных сверхзвуковых гомогенных потоках . . . . . ???	
<b>Глава 3. Математическая модель течения гетерогенной смеси при наличии межфазного теплообмена</b> . . . . . ???	
3.1. Общая математическая модель одномерного течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена . . . . . ???	
3.2. Упрощенный алгоритм расчета течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена . . . . . ???	
3.2.1. Особенности движения частиц в до- и сверхзвуковых потоках газа-носителя . . . . . ???	
3.2.2. Алгоритм расчет межфазного теплообмена в гетерогенном потоке . . . . . ???	
3.3. Течение гетерогенной смеси в микросоплах с большим удлинением . . . . . ???	

3.4. Газодинамика и математическая модель течения при натекании сверхзвукового гетерогенного потока на плоскую преграду . . . . .	???
3.4.1. Приближенная математическая модель расчета течения при натекании сверхзвукового гетерогенного потока на плоскую преграду . . . . .	???
3.4.2. Модель расчета инерционного движения частиц сверхзвукового гетерогенного потока через ударную волну и сжатый слой . . . . .	???
3.4.3. Анализ режимов инерционного движения частиц в сжатом слое . . . . .	???
<b>Глава 4. Физическая модель взаимодействия гетерогенного сверхзвукового потока с поверхностью . . . . .</b>	<b>???</b>
4.1. Механизм взаимодействия высокоскоростного гетерогенного потока с твердой поверхностью . . . . .	???
4.2. Кинетика взаимодействия частиц с подложкой . . . . .	???
4.3. Динамика удара твердой частицы о поверхность . . . . .	???
4.3.1. Механическое дробление частиц при ударе . . . . .	???
4.3.2. Изменение механических свойств материала частиц при ударе . . . . .	???
4.4. Уравнение баланса энергии в зоне удара частицы с подложкой . . . . .	???
<b>Глава 5. Влияние параметров гетерогенного потока и других факторов на эффективность процесса формирования покрытий и их качество . . . . .</b>	<b>???</b>
5.1. Влияние температуры и давления гетерогенной смеси в форкамере ускорителя на скорость частиц и их температуру в момент формирования покрытия . . . . .	???
5.2. Анализ влияния параметров на коэффициент использования порошка в НТГДМ-технологии . . . . .	???
5.2.1. Анализ влияния температуры гетерогенной смеси в форкамере на коэффициент использования порошка . . . . .	???
5.2.2. Анализ влияния дисперсности гетерогенной смеси на коэффициент использования порошка . . . . .	???
5.2.3. Анализ влияния площади критического сечения сопла Лавала на эффективность формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков . . . . .	???
5.2.4. Влияние расстояния от среза сопла до подложки на качество формирования покрытий . . . . .	???
5.2.5. Влияние шероховатости рабочих поверхностей сопла на качество наносимых покрытий . . . . .	???
<b>Глава 6. Разработка принципиальной схемы стенда опытно-промышленного образца для реализации НТГДМ-технологии в производстве . . . . .</b>	<b>???</b>
6.1. Принципиальная схема газодинамического стенда опытно-промышленного типа . . . . .	???

6.1.1. Газодинамический тракт ГДУ . . . . .	???
6.1.2. Основные характеристики ГДУ . . . . .	???
6.2. Определение основных технологических параметров . . . . .	???
6.3. Расчет геометрических размеров элементов конструкции газодинамического тракта стенда и параметров течения газа-носителя в них . . . . .	???
6.3.1. Алгоритм расчета геометрических размеров эжектора и параметров потока газа-носителя . . . . .	???
6.3.2. Расчет толщины рабочего зазора в дозаторе порошка . . . . .	???
6.3.3. Определение длины смесителя . . . . .	???
6.3.4. Расчет геометрии диффузора и параметров двухфазной смеси на выходе из диффузора . . . . .	???
6.3.5. Алгоритм расчета геометрии сверхзвуковой части соплового насадка . . . . .	???
6.4. Расчет газовой динамики и теплообмена в неизоэтермическом гетерогенном потоке в элементах конструкции газодинамического тракта стенда . . . . .	???
6.4.1. Основы газодинамики течения частицы твердой фазы в до- и сверхзвуковых потоках газа-носителя . . . . .	???
6.4.2. Упрощенный алгоритм расчета параметров в элементах конструкции газодинамического тракта стенда . . . . .	???
6.4.3. Расчет кинематики частицы в элементах газодинамического тракта . . . . .	???
6.4.4. Алгоритм расчет теплообмена в неизоэтермических гетерогенных потоках элементов конструкции газодинамического тракта стенда . . . . .	???
6.5. Типы ускорителей для реализации НТГДМ-технологии в разных сферах производства . . . . .	???
6.5.1. Ускоряющие каналы с линейным течением гетерогенной смеси . . . . .	???
6.5.2. Ускоряющие каналы с криволинейным течением гетерогенного потока для формирования покрытий на внешние и внутренние поверхности металлоконструкций . . . . .	???
<b>Глава 7. Анализ качества защитных покрытий и перспективы использования НТГДМ-технологии . . . . .</b>	<b>???</b>
7.1. Механические свойства некоторых конструкционных материалов с покрытиями в широком диапазоне изменения температуры . . . . .	???
7.2. Характеристики защитных покрытий при воздействии диссоциированного кислородо-водородного потока . . . . .	???
7.3. Оптимизация характеристик покрытий в НТГДМ-технологии . . . . .	???
7.4. Перспективы использования НТГДМ-технологии в производстве . . . . .	???
<b>Список используемой литературы . . . . .</b>	<b>???</b>

## ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

$a_{зв}$  – скорость звука, м/с;  
 $a = \frac{\lambda}{\rho_p}$  – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  
 $B_\lambda$  – монохроматическая яркость излучения нагретого тела,  
 $c$  – удельная теплоемкость, Дж/(кг К);  
 $C_f$  – коэффициент аэродинамического трения;  
 $C_i$  – относительная массовая концентрация  $i$ -го компонента;  
 $d$  – диаметр, м;  
 $D_{ij}$  – коэффициент диффузии, м<sup>2</sup>/с;  
 $E_a$  – энергия активации, Дж/(кг · атом);  
 $F$  – площадь поперечного сечения канала, м<sup>2</sup>;  
 $h$  – расстояние от ударной волны до преграды, м;  
 $h_i^0$  – энтальпия образования  $i$ -го компонента, Дж/кг;  
 $H$  – расстояние от среза сопла до преграды, м;  
 $d_i = c_p dT$  – термодинамическая, статическая энтальпия, Дж/кг;  
 $I_i = c_{p,i} dT + h_i^0$  – полная энтальпия  $i$ -го компонента, Дж/кг;  
 $k = c_p / c_v$  – коэффициент адиабаты;  
 $L$  – удельная теплота плавления вещества, Дж/кг;  
 $l$  – характерный размер, м;  
 $m$  – масса частицы, кг;  
 $\mu_i$  – молярная масса газа, кг/моль;  
 $n_{\Sigma,i}$  – полное количество частиц  $i$ -го компонента в объеме;  
 $p$  – давление, Па;  
 $p_n$  – давление окружающей среды (статическое давление), Па;  
 $Q$  – количество теплоты, Дж;  
 $q$  – плотность теплового потока (удельный тепловой поток), Вт/м<sup>2</sup>;  
 $q_v$  – плотность внутренних источников тепловыделения, Вт/м<sup>2</sup>;

$R$  – постоянная рода газа, Дж/(моль · гр); радиус, м;  
 $R_\mu = 8314$  Дж/кмоль · К – универсальная газовая постоянная;  
 $r$  – текущий радиус, м;  
 $S_{сег} = \pi \cdot r^2$  – площадь контакта частицы с подложкой, м<sup>2</sup>;  
 $T$  – температура, К;  
 $T_0 = T_{ст} + V_f^2 / 2C_p$  – температура заторможенного потока, К;  
 $T_f$  – статическая температура потока, К;  
 $u_p$  – скорость падения частиц на преграду, м/с;  
 $u, v, w$  – скорости потока по декартовым координатам  $x, y, z$  соответственно, м/с;  
 $x_i = p_i / p_{см}$  – мольная концентрация  $i$ -го компонента;  
 $X_c = (H - h)$  – длина от среза сопла до ударной волны, м;  
 $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup> · К);  
 $\Delta$  – толщина сжатого слоя, м;  
 $\delta$  – толщина стенки, м; толщина пограничного слоя, м;  
 $\gamma$  – угол разворота потока в градусах;  
 $\nu$  – коэффициент кинематической вязкости, м<sup>2</sup>/с; частота собственных колебаний атомов, с<sup>-1</sup>;  
 $\Theta$  – безразмерная температура; угол наклона стенки сопла в градусах;  
 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности, Вт/м · гр;  
 $\lambda_{ср}$  – приведенная скорость на срезе сопла;  
 $\mu$  – коэффициент динамической вязкости, Н · сек/м<sup>2</sup>;  
 $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\sigma$  – коэффициент излучения абсолютно черного тела;  
 $\sigma = 5,7 \cdot 10^{-8}$  Вт/м<sup>2</sup> · К<sup>4</sup> – коэффициент поверхностного натяжения, Па;  
 $\varepsilon_w$  – степень черноты поверхности тела;  
 $\varepsilon_s$  – относительная шероховатость поверхности;  
 $\dot{\varepsilon}$  – скорость пластической деформации;  
 $\varepsilon$  – степень деформации частицы;  
 $\tau$  – время, с;  
 $\tau_h$  – время полета частицы от ударной волны до преграды, с;

$\tau_T$  – характерное время нагрева частицы до температуры среды, с;

$\tau_w$  – касательное напряжение трения, Па;

$\beta_{на\ddot{z}}$  – угловая координата висячего скачка;

$\varphi_v$  – коэффициент релаксации скорости частиц;

$\varphi_\tau$  – коэффициент релаксации температуры частиц;

Критерии подобия:

$$\text{Критерий Био } Bi = \frac{\alpha \cdot d_p}{\lambda_p};$$

$$\text{Критерий Льюиса } Le = \frac{\rho_{газ} C_{p,газ} D_{ij}}{\lambda_{газ}};$$

$$\text{Критерий Маха } M = \frac{u}{a_{зв}};$$

$$\text{Критерий Нуссельта } Nu = \frac{\alpha \cdot x}{\lambda_{w,газ}};$$

$$\text{Критерий Прандтля } Pr_w = \frac{v_w}{a_w};$$

$$\text{Критерий Рейнольдса } Re_w = \frac{\rho_{газ,w} \cdot u_f \cdot x}{\mu_w};$$

Индексы

$ср$  – параметры на срезе сопла;

$i, j, k$  – фракции частиц;

$p$  – параметры частиц;

$w$  – параметры на стенке;

$o$  – параметры торможения;

$*$  – параметры в критическом сечении сопла;

$f$  – параметры потока;

газ. – параметры газа.

## ВВЕДЕНИЕ

В технике решения проблемы повышения надежности и долговечности машин и механизмов, экономного использования материалов, энергии и трудовых ресурсов имеют особое значение. Все эти проблемные задачи тесно связаны с обеспечением эффективной защиты поверхности деталей и конструкций от коррозии, эрозии и изнашивания. В настоящее время около 30% ежегодной выплавки металлов расходуется на восполнение потерь, вызванных указанными процессами [1].

Борьба с этими вредными процессами осложняется тем, что использование объемно-легированных материалов, являвшееся в последнее столетие основным способом решения этой проблемы, теряет свою эффективность вследствие истощения запасов редкоземельных легирующих элементов. Кроме того, по мере развития и совершенствования техники постоянно повышаются требования к изделиям и условиям их эксплуатации. Это выражается в постоянном увеличении скорости, температуры, агрессивности рабочих сред, чрезмерных механических нагрузок.

Сегодня в промышленности до 50% машин и металлоконструкций эксплуатируются в сильно агрессивных средах. Около 40% – изделий работают в слабо агрессивных средах, лишь около 15% – в неагрессивных средах [2].

В настоящее время темпы развития промышленности таковы, что применение традиционных конструкционных материалов уже не в состоянии решить проблему увеличения ресурса в экстремальных условиях эксплуатации техники. В связи с этим целесообразно искать принципиально новые научные подходы к выбору конструкционных материалов и их защиты, начиная уже со стадии проектирования. Например, применение конструкционных материалов на основе тугоплавких металлов, таких как молибден, вольфрам, тантал, ниобий и др., вообще невозможно без защитных покрытий. Обладая необходимыми механическими свойствами при высоких температурах, эти материалы имеют низкую термостойкость, т.е. окисляются при 1000К и более.

Поэтому использование антикоррозионных, износостойких и других видов покрытий в технике может существенно снизить материальные, энергетические и трудовые затраты на эксплуатацию машин и механизмов, сократить простои оборудования, увеличить выпуск продукции, повысить ее качество и ресурс, значительно уменьшить расход легирующих сталей и сплавов. Это обуславливает значимость проблемы формирования защитных покрытий как радикального пути повышения долговечности деталей машин, механизмов и металлоконструкций.

Применение функциональных покрытий позволяет реализовать принципиально новый подход к использованию конструкционных материалов. Научная концепция этого подхода заключается в том, что механическая прочность конструкции гарантируется свойствами материала основы. Сопротивление же воздействию внешних факторов (коррозии, эрозии, износу, термическим, химическим, радиационным и другим нагрузкам) достигается локальным формированием на поверхности широкой гаммы (по составу и назначению) тонких слоев покрытий из других материалов. В результате, обеспечивается повышенная долговечность металлоконструкции даже в экстремальных условиях эксплуатации. При использовании защитных покрытий проявляются другие полезные качества такие как, снижение массы изделий, улучшение механических, теплофизических, электрических и других свойств. Реализуется экономия дорогих легирующих элементов.

В результате применения разнофункциональных покрытий могут быть созданы изделия с уникальным сочетанием свойств, недостижимым при использовании традиционных конструкционных материалов. Например, можно в несколько раз повысить жаропрочность и термостойкость конструкции, достичь в необходимых случаях аморфного состояния рабочей поверхности деталей и др. Все это улучшает эксплуатационные характеристики изделий в целом.

Вышесказанное объясняет все возрастающий интерес к проблеме синтеза покрытий многофункционального назначения. Например, создание покрытий с высокой термостойкостью и жаропрочностью, позволит решить проблему тепловой

защиты гиперзвуковых летательных аппаратов (ГиЛА) многократного использования [3].

Высокое качество таких покрытий позволит решить важнейшую проблему защиты ГиЛА от механической эрозии при полете в атмосферных образованиях, пылевых и дождевых облаках [4, 17, 19, 20].

Наряду с указанным, в настоящее время, методы, средства, а, главное, научная концепция формирования покрытий может претерпеть принципиальное изменение. Это оптимистическое утверждение опережается на современные достижения физики твердого тела, ее новой ветви – создание сверхмелкозернистых материалов, наноматериалов. Это направление бурно развивается. Сегодня особый интерес в ученом мире проявляется к синтезу сверхмелкозернистых объемных материалов и ультрадисперсных порошков. Эта проблема последние десятилетия является предметом постоянного внимания научной общественности.

Эффект отличия свойств сверхмелкозернистых материалов от свойств массивных (монокристаллических) материалов обнаружен уже несколько десятилетий тому назад. Например, известно, что в автомобильных технологиях широко применяются сверхмелкозернистые частицы (порошки) субмикронного диапазона разных материалов (металлы, оксиды, карбиды и др.) в качестве присадок в моторное масло с целью упрочнения и восстановления поверхностей группы цилиндр-поршень.

Известно применение свойств сверхмелкозернистых частиц в производстве разного рода функциональных материалов для авиационной и ракетно-космической техники. Введение в структуру керамических материалов именно таких металлических частиц позволило создать радиопоглощающие материалы (керметы), получившие широкое использование в военной технике.

Новые горизонты применения сверхмелкозернистых порошков открываются в технологиях формирования разнофункциональных покрытий. Результаты, достигнутые даже на первой стадии применения сверхмелкозернистых порошков в газодинамических технологиях формирования покрытий, позволяет видеть громадную перспективу в получении суперпокрытий с необходимыми свойствами

Все указанное определяет высокую актуальность и необходимость разработки научных основ инновационных технологий формирования разнофункциональных покрытий.

Сегодня разработано множество способов нанесения покрытий. Например, диффузионное насыщение – термическая технология. Это наиболее старый и широко используемый метод нанесения покрытий. Однако его применение сдерживается необходимостью нагрева изделия до высоких температур, что вызывает их термическую деформацию. Кроме того, технологический процесс этого метода не позволяет создавать местные покрытия на изделиях сложной формы. Подобные недостатки характерны и для методов осаждения покрытий из паровой и газовой фаз.

Электрохимический метод нанесения покрытий ограничен выбором материалов, длительностью технологического процесса, низким качеством покрытия и высокой себестоимостью.

Низкое качество покрытий, обусловленное перемешиванием материала основы с материалом покрытий, сдерживает широкое внедрение в промышленности технологию электроискрового метода.

Вот почему в настоящее время среди разнообразных технологий нанесения защитных покрытий интенсивное развитие получают наукоемкие газотермические методы. К группе промышленно развитых газотермических методов нанесения покрытий относят плазменный, детонационный, газопламенный, и электродуговой. Все они объединены единым принципом формирования покрытий – использованием гетерогенных потоков. В результате покрытие формируется из отдельных частиц (порошка), нагретых и ускоренных с помощью высокотемпературной газовой струи (газа-носителя). Структура покрытий, полученных этими методами, слоистая, образована дискретными частицами с более или менее выраженными границами раздела.

Значительная скорость истечения струи в сочетании с высокими температурами в газотермических методах, а также возможность мобильного регулирования компонентного состава струи (инертная, восстановительная, окислительная), способствуют формированию широкого спектра разнофункциональных покрытий – от обычных и тугоплавких металлов, оксидов, карбидов, боридов и т.п., до пластмасс.

Газотермические технологии обладают высокой производительностью. Так, производительность детонационного метода – килограммы, газопламенного и плазменного – десятки килограммов, электродуговой металлизации – до сотни килограммов массы порошка в час. Толщина газотермических покрытий – от десятков микрометров до нескольких миллиметров. Газотермические технологии позволяют наносить покрытия как на локальные участки конструкций, так и на большие поверхности.

Эти преимущества обуславливают высокую универсальность газотермических методов. Они позволяют наносить покрытия с широким спектром назначения: износостойкие, коррозионностойкие, теплозащитные, электроизоляционные, электросверхпроводящие слои и др. Кроме того, эти технологии позволяют восстанавливать изношенные детали. При использовании этих методов созданы принципиально новые технологии получения конструкционных материалов с необходимыми характеристиками. Например, газотермическая плазменная технология впервые в практике металлургии решила задачу барьера несовместимости отдельных металлов и их производных. Созданы материалы с принципиально новыми свойствами (интерметаллиды, металлокерамики и др.).

Однако, при всей простоте и мобильности указанных выше методов, они обладают рядом существенных недостатков, связанных, прежде всего, с использованием высокотемпературной (несколько тысяч градусов) газовой струи, которой характерна высокая химическая агрессивность при использовании дешевых технических газов (воздух, азот,  $\text{CO}_2$ ). Последнее оказывает необратимое отрицательное воздействие на исходные компоненты создаваемого покрытия и, как следствие этого, снижает его качество. Это объясняется наличием фазовых переходов вследствие высокой температуры газа-носителя и возникновения гомогенных и гетерогенных химических реакций, которые недопустимы в технологическом процессе формирования покрытия. Для ликвидации этих последствий, например, в плазменном методе, используются дорогостоящие инертные газы (аргон, гелий, и др.) или вакуумная техника, что увеличивает стоимость реализации данного метода и себестоимость

продукта. Кроме этого, создание высокотемпературной струи требует значительных электрических мощностей.

Для газопламенного и детонационного методов устранения химической агрессивности высокотемпературной газовой струи невозможно. Это делает применение этих методов непригодными для получения высококачественных металлических покрытий.

В силу отмеченных причин, указанные газотермические технологии нанесения защитных покрытий в целом выполняют свое назначение, однако их производительность, качество покрытий, себестоимость оставляют желать лучшего.

Задача улучшения газотермических технологий в последнее десятилетие интенсивно решалась рядом зарубежных и отечественных фирм и НИИ. При этом концепция дальнейшего совершенствования технологий связывалась непосредственно с увеличением скорости гетерогенных потоков в два и более раз превышающей скорость звука. Однако эти поиски только частично решили задачу повышения качества покрытий, расширили их спектр, но не достигли их высокой надежности.

Стало ясно, что решение этой задачи возможно только в случае устранения в высокотемпературном газе-носителе межфазного массообмена, т.е. гомогенных и гетерогенных химических реакций. Последнее, как известно, можно исключить только двумя способами:

- использованием в качестве газа-носителя дорогих инертных газов;
- существенным снижением температуры газа-носителя до 600...800К.

Последний способ не приемлем для традиционных газотермических методов. В этой связи, появилась необходимость разработки новых высокоэффективных газодинамических технологий нанесения покрытий.

Логическим совершенствованием газотермических методов является холодный газодинамический метод (ХГМ), который был разработан в НИИ «Теоретической и прикладной механики» СО АН СССР [5]. Авторы изобретения предложили газодинамический метод формирования покрытий холодным сверхзвуковым гетерогенным потоком путем истечения в вакуумную камеру двухфазного потока без подогрева

газа-носителя. В 1992 г. НИИ «Теоретической и прикладной механики» СО АН СССР получил международный патент на «Способ и оборудование для напыления покрытий холодным газодинамическим методом» [6]. В формуле данного патента газ-носитель уже подогревался до определенной температуры. Тем не менее, в патенте метод назывался холодным. В кругах зарубежной научной общественности данный метод получил наименование «Холодный газодинамический метод» (Cold Gas Dynamic Method) или сокращенно «Cold Spray». За рубежом предложенный способ вызвал и продолжает вызывать большой научный и практический интерес.

С целью расширения возможностей газодинамических технологий нанесения покрытий в МАИ в 1991 году был запатентован метод с незначительным подогревом газа-носителя (десятки и сотни градусов) [7], получивший в дальнейшем наименование «Низкотемпературного газодинамического метода» (НТГДМ).

Метод апробирован на созданной опытной лабораторной установке [8–22]. Разработанные на лабораторном оборудовании технологии формирования покрытий в дальнейшем получили наименование НТГДМ – технологий.

Предложенный метод и НТГДМ – технологии имеет ряд преимуществ перед альтернативными газотермическими методами. Он выгодно отличается и от широко используемых в промышленности традиционных металлургических методов нанесения покрытий, таких как горячее цинкование, меднение, алюминирование и т.п.

Проведенные оценки показывают, что при высоком качестве покрытий, превосходящем традиционные покрытия по всем параметрам, производительность НТГДМ в разы превышает используемые промышленные методы. При этом энергозатраты на формирование покрытий НТГДМ – технологией более чем в два раза ниже. Наряду с указанными газотермическими методами в НТГДМ для формирования покрытий также использует сверхзвуковые гетерогенные потоки. Однако исходная температура газа-носителя значительно меньше температуры плавления материала покрытия. Ее изначальный уровень рассчитывается таким, чтобы в специальном канале-ускорителе разогнать гетерогенную смесь (газ + порошок) до необходимой



сверхзвуковой скорости. В итоге, при соударении высокоскоростных частиц с твердой поверхностью, в результате диссипации кинетической энергии частиц, на поверхности формируется высококачественное покрытие.

Полученные значительные результаты нанесения покрытий НТГДМ-технологией обусловлены тем, что этот метод наукоемкий. Его физическая сущность строится на базе использования таких фундаментальных наук, как термо-газодинамика гомогенных и гетерогенных сверхзвуковых потоков, теории тепломассообмена, теории и практики взаимодействия сверхзвуковых гетерогенных потоков с преградой [23].

В связи с указанным, дальнейшее исследование механизма формирования разнофункциональных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом, является важной, актуальной научной и прикладной задачей.

Предлагаемая читателю монография ставит своей целью в той или иной степени раскрыть некоторые проблемные задачи, сопутствующие процессу формирования функциональных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом. К таким задачам относятся:

- проведение критического анализа газотермических методов и альтернативного им низкотемпературного газодинамического метода с целью выявления положительных и отрицательных факторов, возникающих при формировании покрытий;
- раскрытие физических основ низкотемпературного газодинамического метода и способы его реализации.
- методы диагностики параметров высокоскоростных гомогенных и гетерогенных потоков;
- анализ общей и разработка инженерной математической модели градиентного течения гетерогенной смеси при наличии межфазного теплообмена;
- анализ течения сверхзвукового гетерогенного потока при натекании на преграду как важнейшей составляющей инновационной технологии;
- анализ механизма взаимодействия сверхзвукового гетерогенного потока с поверхностью. Физическая модель динамики удара высокоскоростной частицы о твердую поверхность. Анализ уравнения баланса энергии в зоне удара. Алгоритма

оценки локальной температуры частицы и подложки в зоне удара;

- анализ влияния параметров сверхзвукового гетерогенного потока на эффективность формирования покрытий;
- составление и апробация алгоритма расчета течения гетерогенной смеси в элементах газодинамического тракта с целью разработки оборудования промышленного образца и инновационных технологий формирования покрытий;
- перспективы использования НТГДМ-технологии в промышленности.

Указанные задачи соответствует пунктам перечня «Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники», утвержденного Президентом Российской Федерации 21.05.2006, а именно:

- порошковые технологии;
- нанотехнологии;
- энергетика и энергосбережение;
- транспортные, авиационные и космические системы.

# Глава 1

## Принципы и методы формирования покрытий

Многовековой опыт использования металлов человечеством показал, что ресурс металлоконструкций определяется условиями их эксплуатации, различными объективными и субъективными факторами, воздействующими на конструкцию. Основным из таких отрицательных факторов является коррозия металлов, которая многократно уменьшает рабочий ресурс конструкции.

Тем не менее срок эксплуатации металлоконструкций можно многократно увеличить, используя защитные покрытия. Многочисленные исследования процесса нанесения покрытий с применением разных технологий позволили установить, что формирование защитных покрытий должно быть научно обосновано, т.е. важно не только разработать тот или иной технологический процесс нанесения покрытия, но и определить физико-химическую совместимость материала покрытия и защищаемой подложки. Ниже проведен критический анализ научных основ формирования покрытий различными газодинамическими методами.

### 1.1. Физико-химические принципы формирования защитных покрытий

В технологических процессах широко используются разные методы формирования металлических покрытий [1, 2]. Среди них наиболее используемые: механические, термические, газодинамические. Механические методы базируются на принципе прокатки тонких лент металла на очищенные поверхности металлических конструкций.

Термическое формирование металлических покрытий – это процесс нанесения расплавленного металла на основу (подложку). Как применяемые методы нанесения, так и сами металлы могут быть разными, главное, чтобы в результате на поверхности оставалось тонкое, устойчивое к коррозии, покрытие, которое сохраняет от разрушения свойства основы.

Газодинамические методы нанесения металлических покрытий в своей технологии используют гетерогенные смеси в виде двухфазных потоков. В таких потоках газ-носитель транспортирует к поверхности обрабатываемого тела частицы, которые при взаимодействии с поверхностью, образуют защитное покрытие. Газодинамические методы нанесения покрытий применяются в производстве уже в течение многих лет. Накопленный в результате многолетний опыт как формирования покрытий, так и определения их свойств, показал, что газодинамические методы в сравнении с другими создают более эффективные покрытия, способные в течение более длительного срока защищать конструкцию.

В настоящее время разработаны два вида газодинамических методов – газотермические методы со значительным подогревом газа-носителя и частиц и газодинамические низкотемпературные методы с низкой или умеренной температурой газа-носителя и частиц. Подробный анализ различных газодинамических методов проведен в последующих разделах.

Необходимость внедрения в производство газодинамических методов формирования покрытий потребовало разработки современного наукоемкого оборудования, которое позволило создать новейшей технологии для антикоррозионной защиты металлоконструкций всех сортов. Защитные покрытия из цинка или алюминия могут эффективно применяться в качестве антикоррозионной защиты стальных конструкций в суровых климатических условиях в течение 15...50 лет. При этом финансовые вложения в газодинамические методы формирования, например, цинковых покрытий незначительны по сравнению с другими типами покрытий.

#### 1.1.1. Основы теории коррозии металлов

По всей видимости, в данном разделе невозможно полностью проанализировать такое сложное явление природы, как коррозия [24]. Существует много факторов, вызывающих коррозию. Это, прежде всего, физико-химическая природа материалов покрытий, условия эксплуатации покрытий и др. Поэтому в данном разделе даются только краткий анализ причин, вызывающих наиболее распространенный тип электрохимической коррозии, возникающей между парой контактирующих металлов. В этом смысле, выбор оптимальных пар металлов

(покрытие – подложка) является наиболее важным при формировании антикоррозионных металлических покрытий.

Для проведения такого анализа, обратимся к данным, представленным в табл.1.

Таблица 1

**Электрохимический ряд металлов и их сплавов в морской воде**

№ п/п	Катодные металлы (покрытия)	Анодные металлы (основа)	Среда эксплуатации	Тип покрытия
1	Магний и сплавы	сталь, чугун	морская вода	не пригоден
2	Цинк	сталь	морская вода	тонкое, толстое
3	Алюминий и сплавы	сталь	морская вода	тонкое, толстое
4	Кадмий	сталь, чугун	морская вода	тонкое
5	Медь	сталь	морская вода	толстое
6	Латунь	сталь	морская вода	толстое
7	Бронза	сталь	морская вода	толстое
8	Нерж. сталь	сталь	морская вода	тонкое
9	Никель	сталь	морская вода	тонкое
10	Серебро	сталь	морская вода	тонкое

В ней приведен электрохимический ряд металлов, эксплуатируемых в морской воде, которая представляет активный природный возбудитель коррозии металлов, поскольку является хорошим электролитом. Сочетание пары металлов и электролита способствует наиболее интенсивному развитию процесса коррозии. Физико-химическая природа такой коррозии связана с переносом ионами электрических зарядов, т.е. переносом массы, а, следовательно, появлением коррозии. В таких условиях возникает разность потенциалов между парой металлов и, как следствие этого, протекает электрический ток от анодного металла к электролиту и от электролита к катодному металлу. Поскольку при контакте с электролитом положительные ионы образуются на поверхности анодных металлов, то этот род металлов корродирует интенсивнее катодных. Причина возникновения электрического тока связана, прежде всего, с различием потенциалов пары металлов. Поэтому, можно подобрать такую пару металлов одного ряда, которые образуют минимальный электрический потенциал, т.е. минимальный по силе электрический ток. В этом смысле процессом коррозии можно управлять, но его не удаётся исключить полностью.

При формировании разного рода защитных покрытий необходимо учитывать и стараться избегать возникновения побочных электрохимических факторов, в результате которых разнородные металлы могут соединиться в электролит. Например, цмкость для хранения холодной воды в целях антикоррозионной защиты необходимо покрывать цинком, тогда покрытие будет служить долго. Но если в такую цмкость поместить медные рулоны или катушки, присутствие меди вызовет электрохимическую реакцию и таким образом ускорит процесс коррозии цинка и срок службы покрытия станет намного меньше.

*Катодные покрытия*

Металлические покрытия, которые обладают катодными свойствами по отношению к основе, могут быть использованы только в качестве толстослойных покрытий. Например, нержавеющая сталь широко используется для валов насосов и валов паровых турбин.

Латунь, бронза, никель, нержавеющая сталь и медь, как правило, не используются для тонкослойных покрытий, если такие покрытия обладают проникающей пористостью, поскольку в этом случае основа будет быстро разрушаться через поры. По этой причине тонкослойные покрытия из указанных металлов не рекомендуется использовать на обширных участках поверхностей, например, поверхности кораблей, резервуаров и других объемных металлоконструкций. Однако если методы формирования покрытий позволяют наносить плотные (беспористые) покрытия, обладающие высокими адгезионными и когезионными свойствами, то такие ограничения полностью снимаются.

*Анодные покрытия*

Металлами, которые могут использоваться в качестве покрытия и обладающими анодными свойствами к железистым сталям, являются только кадмий, цинк и алюминий (магний – химически активен). Все другие металлы, указанные в таблице, являются катодными по отношению к железу и защищают его от коррозии. Однако их можно считать барьерными только в том случае если покрытия не обладают проницаемой пористостью.

Часто для антикоррозийной защиты железа и стали используют цинк и алюминий. В отдельных случаях используют также кадмий, однако его широкому применению препятствует слишком высокая стоимость.

Цинковое покрытие, толщиной в 25 микрон, прекрасно подходит для многих видов эксплуатации в атмосферных условиях, хотя чаще используют более толстые покрытия, которые имеют более длительный срок службы.

Алюминиевые покрытия имеют свойство окисляться и, таким образом, защищают себя от дальнейшего разрушения. Принято считать, что для защиты стальных конструкций необходимо использовать более толстые слои алюминиевых покрытий. Минимальная толщина защитных слоев таких покрытий от коррозии в условиях эксплуатации в атмосферной среде должна составлять 75 микрон. Однако толщина алюминиевых покрытий определяется технологией их формирования. Например, при нанесении покрытий с использованием НТГДМ-технологии, высокое качество алюминиевых покрытий позволит значительно снизить толщину защитного слоя, доведя ее до 25...30 мкм. Это возможно вследствие того, что алюминий обладает высокой пластичностью, которая обеспечивает высокое качество даже тонких покрытий (менее 25 мкм), благодаря отсутствию проницаемой пористости. Последнее, обеспечивает надежные защитные свойства алюминиевых покрытий.

#### *Выбор исходного металла для формирования покрытий*

Такие металлы, как никель, медно-никелевые сплавы, нержавеющая сталь, латунь и бронза являются катодными по отношению к углеродистым сталям и должны использоваться только тогда, когда проникающая пористость в таких покрытиях полностью отсутствует. Указанные металлы обычно используются в качестве защитных покрытий таких деталей, как поршни и штоки гидравлических насосов, поршни компрессоров, ресиверные секции паровых турбин, клапаны двигателей, гребные валы судов и многое др.

При выборе металла для нанесения покрытия на поверхность того или иного объекта, необходимо критически оценить условия, в которых будет эксплуатироваться изготавливаемый объект. Например, если он работает в условиях скольжения

при высокой механической нагрузке, но при отсутствии коррозии, то материал наносимого покрытия должен обладать высокой износостойкостью, но не к устойчивости против коррозии. В таких условиях эксплуатируются, например, штоки насосов и другие скользящие пары в ряде агрегатов машин и механизмов.

Совершенно иной подход к выбору материалов защитных покрытий и технологии их формирования должен использоваться при эксплуатации металлоконструкций (стальные трубы нефте- и газопроводов) в условиях агрессивных сред, например, сырой нефти или природного газа. В этих условиях металлоконструкции необходимо защищать покрытиями, обладающими не только высокой износостойкостью, но и быть барьерными к коррозии, вызываемой наличием в сырой нефти и природном газе агрессивных компонентов, таких как сера и свободный, несвязанный водород. Если сера вызывает поверхностную коррозию сталей, то проникновение водорода в объемную межкристаллическую структуру стали вызывает ее охрупчивание. Этот процесс, как известно, является причиной возникновения частых экологических катастроф на ряде участков нефте-газопроводов. Поэтому сегодня поверхности металлоконструкций, эксплуатируемых в условиях серной коррозии, формируются многослойные покрытия – с применением полимеров и металлов. Однако применение многослойных покрытий с применением полимеров не закрывают полностью проблему блокирования свободного водорода и серы к рабочим поверхностям металлоконструкций. Это, прежде всего, объясняется тем, что полимеры обладают свойством «старения». В течение, примерно, 10 лет их эксплуатации они теряют свойство эластичности, становятся хрупкими. В полимерных покрытиях образуются трещины, проникающие поры, которые открывают доступ серы и водорода к металлу. Последнее, как отмечалось, вызывает катастрофы.

Современные достижения металловедения и развитие инновационных технологий формирования покрытий позволяют с небольшими затратами полностью закрыть проблему блокировки серы и водорода к поверхностям стальных конструкций. Успешное решение этой проблемы особенно актуально для нефтегазодобывающей промышленности России, поскольку

добываемые в наших недрах нефть и газ содержат значительное количество серы и свободного водорода.

#### *Свинец и олово*

Свинец, как материал, устойчивый к действию кислоты и других сильных реактивов, как правило, используется в качестве покрытия, защищающего конструкцию от действия активных компонентов в химическом производстве. В таких условиях эксплуатации свинцовые покрытия должны быть непроницаемыми, т.е. сквозная пористость в таких покрытиях должна отсутствовать, поскольку свинец является катодом по отношению к стали. В этом смысле использование НТГДМ-технологии при формировании свинцовых покрытий является наиболее предпочтительной по сравнению с другими технологиями. Применение НТГДМ-технологии полностью исключает привлечение в процессе нанесения покрытий дополнительных технологий, таких как дробеструйная обработка, что снижает себестоимость продукции.

Оловянные покрытия используются преимущественно для защиты стального оборудования в пищевой и текстильной промышленности. Несмотря на то, что олово, как химический элемент, является катодом по отношению к стали, оловянные покрытия являются достаточно прочными и плотными, они непроницаемы даже при нанесении тонкого слоя. Поэтому в промышленности используются оловянные покрытия толщиной до 100 микрон, в зависимости от срока службы, с последующим применением укрепляющего материала. Кроме того, оловянные покрытия используются также в качестве основы (подслоя) для последующего нанесения других покрытий, например, из латуни, никеля, бронзы и нержавеющей стали.

#### *Алюминий и цинк*

Для защиты углеродистых сталей от атмосферной коррозии, а также для защиты поверхности металлических конструкций в условиях погружения в солную или пресную воду, рекомендуется использовать двухслойные покрытия, покрытия из двух металлов, таких как алюминий и цинк. В связи с тем, что температура плавления цинка низкая, а также, поскольку, технология получения цинка имеет высокий технический уровень, этот металл является весьма чистым (однородным

99,9%). Однако широко распространенные традиционные технологии формирования цинковых покрытий (например, горячее цинкование сталей) не являются экологически чистыми. Это вредные технологии, требующие их вытеснения современными, новыми технологиями и в этом аспекте газодинамические технологии нанесения цинковых и других покрытий являются более эффективными и экологически чистыми.

Цинк имеет более высокий электролитический потенциал ко всем металлическим основам, чем алюминий. Поэтому цинковые покрытия обеспечивают лучшую защиту. Однако при формировании покрытия традиционными методами, цинк наносится не на все участки поверхности. Поэтому в современном производстве небольшие участки с дефектами, такими как царапины, пустоты, обратные стороны заклпок рекомендуется защищать методом гальванизации с использованием алюминия, но не цинка.

Тем не менее, при всех своих недостатках традиционные технологии выполняют задачу формирования защитных покрытий из цинка достаточно высокого качества. Так, например, слой цинка, толщиной 25...50 микрон, полученный методом горячего цинкования обеспечивает хорошую защиту листовых сталей и других изделий прокатных станов. Кроме того, такие покрытия сегодня широко используются для защиты от коррозии небольших металлических деталей, в том числе крепежных изделий (гайки и болты и др.). Однако следует заметить, что технология горячего цинкования стальных изделий весьма трудоемкий и энергоемкий процесс.

Алюминий, как правило, чистый до 99% используется в большинстве случаев в качестве защитных, антикоррозийных покрытий. Алюминиевые покрытия при одинаковой толщине дешевле цинковых или других. Однако технологический процесс формирования таких покрытий газодинамическими методами (кроме НТГДМ-технологии) требует тщательной подготовки обрабатываемой поверхности.

Практика эксплуатации алюминиевых покрытий, изготовленных традиционными технологиями, показала, что покрытия из алюминия не рекомендуется использовать при толщинах менее 75 микрон. Это и другие обстоятельства являются

причиной того, что алюминиевые покрытия не нашли широкого применения в промышленности.

В последние годы, в связи с интенсивным развитием эффективных газодинамических методов, использование алюминиевых покрытий резко возросло в связи с применением в качестве покрытий алюминиевых сплавов или механических смесей порошков типа (Zn+Al, Ni+Al и др.).

Ниже перечислены достоинства алюминиевых и цинковых покрытий.

*Алюминиевые покрытия:*

- низкая плотность, высокая пластичность, отсутствие проницаемости;
- в естественных условиях образуют тонкий приповерхностный оксидный слой, что повышает защитные свойства;
- устойчивость к эксплуатации в агрессивных условиях при относительно высоких температурах до 400°C;
- высокие антикоррозионные свойства при работе в морской воде и загрязненных средах;
- высокая устойчивость к действию кислот и их растворов.

*Цинковые покрытия:*

- обладают катодными свойствами при контакте с другими металлами, что улучшает защитные свойства;
- высокая устойчивость к механическим повреждениям;
- ресурс службы пропорционален толщине покрытия;
- неустойчивы к действию кислот, как органических, так и не органических;
- обладают повышенными антикоррозионными свойствами при эксплуатации в жесткой воде;
- значительно теряют защитные свойства во влажной атмосфере или воде при температуре выше 24°C.

В табл.2 даны рекомендации по выбору покрытий из Al и Zn, для работы в разных условиях.

Тестирование на устойчивость к внешнему воздействию алюминиевых покрытий, синтезируемых газодинамическими технологиями, показало, что такие покрытия обладают высоким качеством и имеют более длительный срок службы, чем покрытия, полученные традиционными термическими методами. Использование сплава алюминия с 5% магния (Al + 5Mg)

образует, с использованием газодинамических технологий, высокоэффективное покрытие для защиты от коррозии морских платформ и стальных металлоконструкций корабельных служб.

Таблица 2

Защитные покрытия для разных сред

Среда	Металл
Загрязненная	Al и сплавы
Щелочная	Zn
Кислотная	Al
Горячая вода	Al
Катодная защита	Zn
Механические повреждения	Zn или Al газодинамические технологии
Термическая, агрессивная	Интерметаллид, Zn+Al

*Средняя продолжительность срока службы покрытия*

Средняя продолжительность срока службы металлических конструкций и поддержания их эстетичного внешнего вида зависит в значительной мере от подготовки поверхности и эксплуатационных характеристик покрытия, которое будет контактировать непосредственно со сталью. В этой связи цинк и алюминий играют фундаментальную роль, не только благодаря их способности противостоять агрессивному воздействию окружающей среды, но также благодаря активному защитному действию, которую они оказывают на сталь.

Алюминий и цинк, как материалы защитных покрытий просты в применении. Они формируются, например, низкотемпературным газодинамическим методом на стальные изделия без специальной подготовки поверхности.

Себестоимость процесса формирования защитных покрытий из этих металлов, как правило, низкая и соизмерима со стоимостью нанесения качественной краски с использованием пульверизатора. При этом ресурс эксплуатации алюминиевых покрытий составляет как минимум 25...30 лет.

Синтезирование защитных покрытий из алюминия и цинка используется в промышленности около пятидесяти лет. При этом широкое применение нашли электродуговая и газопламенная технологии.

Металлические покрытия полностью вытеснили из употребления лакокрасочные и другие защитные покрытия в таких конструкциях, как фермы мостов, корпуса вытяжных заводских труб и в ряде других крупномасштабных строениях. В последние годы металлические покрытия нашли применение для защиты от коррозии прибрежных сооружений. Например, в Северном море первым сооружением, которое было защищено алюминиевым покрытием, стала норвежская нефтяная платформа и специализированное оборудование на ней.

Ряд зарубежных фирм, добывающих нефть на морских шельфах, стали широко применять газодинамические технологии нанесения защитных конструкций после того, как фирма США «Американское сварочное общество» провела глубокое исследование процесса коррозии металлов и методов их защиты. Было выявлено, что минимальный показатель адгезии алюминиевого покрытия, нанесенного электродуговым методом на поверхность углеродистой стали, составил 7,0 МПа. Средний же уровень для множества проверенных покрытий на поверхностях разных стальных конфигураций оказался не ниже 12,0 МПа. Ускоренные климатические испытания показали, что в условиях эксплуатации данного покрытия при относительной влажности морской атмосферы 80% и при минимальной температуре воздуха и стальной конструкции 10°C ресурс защитных свойств покрытия сохраняется в течение 25...30 лет.

Анализируемый в работе низкотемпературный газодинамический метод, запатентованный МАИ, по всем показателям формирует покрытия с более качественными защитными свойствами. Это будет показано в последующих разделах данной работы.

## **1.2. Сравнительный анализ газодинамических методов нанесения покрытий (преимущества и недостатки)**

Среди методов альтернативных НТГДМ, формирующих поверхностные слои покрытий с необходимым комплексом физико-химических и технологических свойств, наибольшее распространение получили газотермические методы [1, 2].

К группе газотермических методов, используемых в настоящее время в промышленности, относят: плазменный, электродуговой, газопламенный, и детонационный [25–45].

Применение этих методов в промышленности, по сравнению с традиционными термическими и гальваническими методами, практически не ограничивается масштабами производства, материалами конструкций (металлы, стекла, керамика, пластмассы и т.д.), размерами и конфигурацией обрабатываемых поверхностей и др. Все это отражает большую перспективу использования газотермических методов для нужд производства.

Все газотермические методы объединяет единый принцип формирования покрытий. Производственный цикл синтеза покрытий газотермическими методами строится на базе применения гетерогенных смесей (газ + частицы), нагретых, ускоренных и транспортируемых к обрабатываемой поверхности.

Газотермические методы отличаются высокой производительностью технологического процесса и реализуются в неограниченном пространстве в отличие от альтернативных методов, таких как термические (погружение конструкции в расплав), электрохимическое осаждение, диффузионное насыщение и др. Масштабы производства этих методов ограничиваются размерами обрабатываемых изделий (лимитируются габаритами ванн), реакционных камер и т.д.

Электрохимические методы (оловянирование, меднение, никель-фосфатирование, хромирование и т.д.) позволяют наносить покрытия в основном однородные, что снижает их функциональные возможности. Кроме того, они требуют специальной подготовки поверхности. Покрытия, получаемые такими технологиями, отличаются неравномерностью толщины по поверхности, большой пористостью, невысоким уровнем адгезионных и когезионных свойств и др.

Свойства покрытий, полученных газотермическими методами, выгодно отличаются от термических и электрохимических. Их толщина равномерная и может составлять от десятков микрометров до нескольких миллиметров. При этом нанесение покрытий может производиться как на ограниченные по масштабу изделия, так и на большие поверхности металлоконструкций, практически без ограничений размеров.

Перечисленные преимущества газотермических методов обуславливают их высокую универсальность, которая позволяет формировать покрытия с широким спектром служебного назначения: антикоррозионные, износостойкие, теплозащитные, термо-жаростойкие и др. Кроме того, газотермические методы нашли широкое применение для восстановления размеров изношенных деталей.

Как отмечалось, физическая сущность всех газотермических методов заключается в создании гетерогенных потоков, включающих полидисперсные частицы наносимого материала с последующей доставкой их на поверхность обрабатываемого изделия при оптимальных для формирования покрытия значениях скорости и температуры.

Обобщенная принципиальная схема построения всех газотермических методов приведена на рис.1.1.

Распыляемый материал в виде порошка, проволоки (шнуров) или стержней подают в зону нагрева. Различают радиальную и осевую подачу материала.

Нагрев и ускорение частиц материала осуществляется высокотемпературной газовой струей (газом-носителем), транспортирующей их на поверхность детали в расплавленном или пластифицированном виде.

К основным недостаткам этих методов относятся сравнительно низкая адгезионная и когезионная прочность покрытий, обусловленная:

- неполным схватыванием частиц с поверхностью основы;

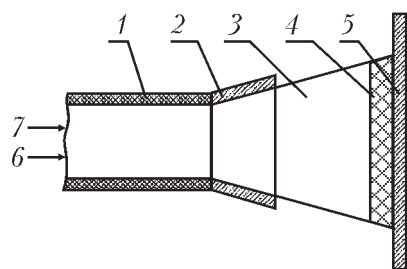


Рис.1.1. Обобщенная схема газотермических методов формирования покрытий:  
1 – генератор гетерогенной смеси, 2 – ускоритель смеси, 3 – гетерогенный поток,  
4 – покрытие, 5 – обрабатываемое изделие, 6 – подача порошка покрытия,  
7 – подача газа-носителя с заданными параметрами – давлением и температурой

- изменением химического состава исходного материала частицы в высокотемпературной газовой струе в результате химического реагирования с газом-носителем;
- значительной пористостью;
- необходимостью последующей термообработки;
- чистотой обрабатываемой основы.

Технологический процесс нанесения покрытий, реализуемый на базе любого газотермического метода, включает обязательную обработку поверхности с целью получения высокой чистоты.

Пластичность таких покрытий существенно ниже, а прочность на порядок меньше, чем у его исходного материала.

Некоторые преимущества свойственны детонационному методу, позволяющему получить покрытия с повышенной прочностью сцепления (до 160 МПа) и малой пористостью (0,5...1,0%). Это обеспечивается высокой кинетической энергией частиц, скорость которых достигает 600...1000 м/с. Однако присутствие в газовой струе химически активных продуктов детонации ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{H}$  и др.) создает ограничения в получении чисто металлических покрытий. Классификация газотермических методов представлена на диаграмме рис.1.2.

Ниже описан принцип построения и проведен критический анализ традиционных газотермических методов.

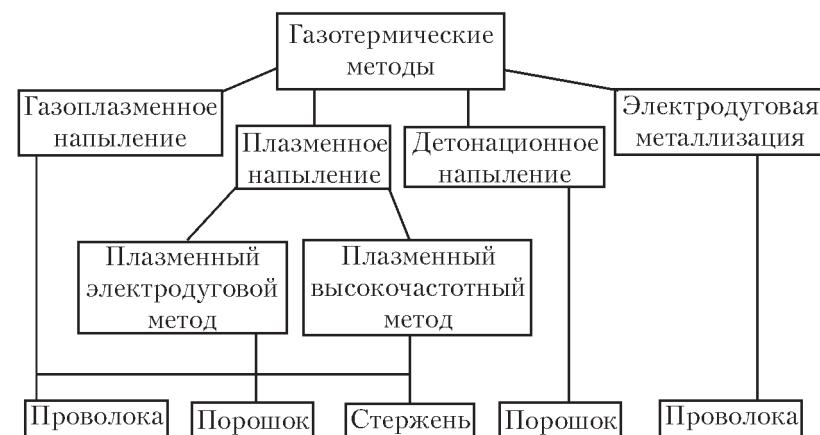


Рис.1.2. Классификация газотермических методов нанесения покрытий



**Газопламенный метод.** При газопламенном формировании покрытий необходимый запас тепловой и кинетической энергии сообщается частицам в процессе взаимодействия их с пламенем смеси: горючий газ + кислород [25–28]. В зависимости от того, были или не были перемешаны горючий газ и окислитель до подачи в зону горения, различают предварительно перемешанное и диффузионное пламя. По характеру газового потока в зоне горения пламя бывает ламинарным и турбулентным. Газ при вытекании в неограниченное пространство, заполненное воздухом или другим газом, образует свободную затопленную струю, называемую факелом.

Принципиальная схема построения метода приведена на рис. 1.3. Горючий газ 5 и окислитель 6 (кислород, реже воздух) подают в форкамеру камеру 1. Далее горючая смесь поступает в сопловое устройство 2. На выходе из него смесь поджигается и образуется факел газового пламени 4. Для обжаривания газового пламени применяют дополнительное сопло 3, в которое подают сжатый газ, обычно воздух. Наружный поток газа 7 удлиняет высокотемпературную часть струи, что повышает ее температуру и скорость. В некоторых газопламенных установках сжатый газ используют для охлаждения теплонапряженных элементов сопла.

Наносимый материал в виде порошка или проволоки подают по оси газопламенной струи. Такой способ подачи способствует более интенсивному нагреву и распылению материала. В качестве горючих газов (газов-носителей) в процессе

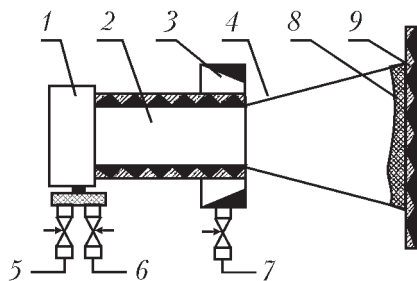


Рис. 1.3. Схема газопламенного метода нанесения покрытий:

1 – форкамера; 2 – ускоритель гетерогенной смеси;

3 – сопло сжатого газа; 4 – гетерогенный поток; 5 – горючий газ;

6 – кислород; 7 – сжатый воздух; 8 – покрытие; 9 – обрабатываемое изделие

нанесения покрытий применяют ацетилен ( $C_2H_2$ ), метан ( $CH_4$ ), пропан ( $C_3H_8$ ), бутан ( $C_4H_{10}$ ), водород ( $H_2$ ) и другие газы. Иногда используют смеси газов, например, пропанобутановую смесь. Более высокая температура пламени достигается при использовании ацетиленокислородных смесей. Однако, теплотворная способность выше у пропана и бутана, поэтому для напыления чаще всего применяют ацетилен технический (ГОСТ 5457-75) или пропан – бутановую смесь (ГОСТ 20448-80).

При образовании газопламенных струй тепловой КПД достаточно высокий (0,8...0,9), в этом случае большая часть подведенной энергии расходуется на нагрев газа. Однако эффективный КПД нагрева частиц составляет всего лишь 0,02...0,1. Обычно рекомендуемое парциальное давление горючего газа в камере горения  $P_{гор}$  (30...35)  $\times 10^3$  Па. При этом расход горючего газа  $G_r = 1,5...2,5$  м<sup>3</sup>/ч. Максимальная температура пламени при газопламенном нанесении составляет порядка 3500К. Скорость газопламенных струй изменяется в пределах 150...300 м/с и определяется расходом горючего газа, профилированием сопла, соотношением между окислителем (кислородом) и горючим газом. Скорость частиц обычно не превышает 100 м/с. При этом их температура в случае использования порошковой технологии нанесения достигает 247,3 К, в случае проволоочной технологии – 297,3 К.

Адгезия покрытий, полученных газопламенной технологией, не превышает 50 МПа.

#### *Достоинства метода*

К основным достоинствам газопламенного метода относятся:

- малая стоимость и мобильность оборудования, его надежность и простота обслуживания;

- относительно малый уровень шума и световых излучений, позволяющий работать оператору без дополнительных средств защиты;

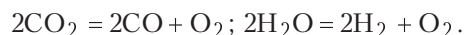
- возможность получения покрытий из большинства материалов, плавящихся при температуре до 3000°С;

- высокий коэффициент использования материалов, например, при использовании проволоочной технологии он достигает уровня 0,95...0,98.

### Недостатки метода

Основным недостатком является химическое взаимодействие расплавленных частиц с активной средой газа-носителя. Обязательное содержание кислорода в струе газа также резко снижает спектр материалов, используемых для формирования покрытий. Например, данным методом невозможно наносить покрытия из карбидов, боридов, нитридов и силицидов, поскольку они не сохраняют своих теплофизических свойств после взаимодействия с окислительной средой.

В пламени ацетиленокислородной горелки при температуре 3000°C процесс горения, протекающий с образованием углекислого газа и воды, сопровождается эндотермическими реакциями диссоциации:



Это ограничивает дальнейший рост температуры пламени, что исключает в данной технологии формирование покрытий с высокой термостойкостью.

Серьезными недостатками также является:

- низкий уровень адгезии на нормальный отрыв, приблизительно 15...50 МПа;
- высокая пористость покрытий (5...25%);
- малый КПД газовой струи в процессе нагрева порошкового материала – низкая производительность, особенно при нанесении покрытий из тугоплавких материалов.
- низкая производительность, особенно при нанесении покрытий из тугоплавких материалов.

### Области применения и перспективы развития

В методах газопламенного нанесения покрытий в последние годы интенсивное развитие в качестве исходного материала получило использование гибких шнуров с полимерной оболочкой, заполненной порошками, а также металлических полых проволок с порошковым наполнением. Причем с целью получения однородного гранулометрического состава распыляемых частиц (монодисперсности) практикуется наложение механических колебаний к плавящейся проволоке и высокочастотных колебаний на несущий поток.

Перспективы развития газопламенного метода связаны с тенденцией использования мелкодисперсных порошков. Это

позволяет получить покрытия с низкой пористостью (меньше 2%) и прочностью сцепления с основой до 70 МПа при шероховатости покрытия до 29 мкм.

**Электродуговой метод.** В литературных источниках [24, 26, 28, 37, 38] электродуговой метод часто называют электродуговая металлизация. В электродуговом методе формирование покрытий происходит в результате плавления материала покрытия в сильнооточной электрической дуге с последующим диспергированием расплава скоростным газовым потоком. В результате этого процесса образуется гетерогенный поток (частицы + газ-носитель). Принципиальная схема метода приведена на рис.1.4 (двухэлектродная схема).

Материал формируемого покрытия в виде проволоки 2 диаметром 1...5 мм подается в зону горения дуги 1 механизмом подачи 6. Напряжение от источника питания  $U_0$  подводится к контактным устройствам 4. Между скрещающимися электродами располагается сопло 3, предназначенное для создания скоростного потока газа-носителя (как правило, используется воздух).

В практике электродуговой металлизации скорость подачи проволоки составляет 0,05...0,35 м/с, а, следовательно, производительность метода составляет примерно 2...50 кг/час соответственно.

По данным многих исследований при распылении углеродистых сталей большинство частиц имеет диаметр 30...50 мкм, для других металлов – 10...100 мкм [45]. Вблизи обрабатываемой поверхности скорость газа-носителя и частиц

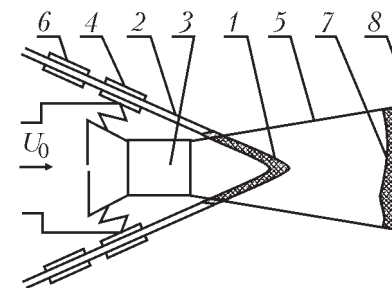


Рис.1.4. Схема электродугового метода формирования покрытий.

1 – электрическая дуга; 2 – электроды – проволока из наносимого материала; 3 – сопло подачи газа-носителя; 4 – электроконтактные устройства; 5 – гетерогенный поток; 6 – механизм подачи проволоки; 7 – покрытие; 8 – обрабатываемое изделие

приблизительно одинаковы и составляют 50...150 м/сек. Температура частиц в низкотемпературной газовой среде на основном участке струи падает достаточно интенсивно. Однако благодаря высоким скоростям и перегреву металла при плавлении, большинство частиц поступает на поверхность в расплавленном состоянии. Такое утверждение базируется на исследовании структуры нанесенного покрытия. Обнаруживается ярко выраженная слоистость покрытия, что характерно при формировании покрытий расплавленными частицами.

Высокая производительность нанесения покрытий данным методом определяется большими плотностями потока частиц на обрабатываемой поверхности, до  $10^3 \dots 10^5$  частиц/см<sup>2</sup>/с. Удельный расход мощности при использовании стационарного оборудования составляет 0,3...1,3 кВт/кг. Толщина покрытия может варьироваться от нескольких десятых до десятков миллиметров.

#### *Достоинства метода*

Электродуговая металлизация наиболее экономная технология из всех газотермических методов. Энергетический КПД метода составляет 0,7...0,9 (вместо 0,07...0,09 при газопламенной металлизации). Электродуговой метод отличается высокой производительностью. Массовый расход материала при нанесении покрытия более 50 кг/ч. Благодаря высоким уровням температуры расплавленных частиц в гетерогенном потоке, формируются покрытия с достаточно высокой адгезионной и когезионной прочностью и низкой пористостью. Метод позволяет реализовать не только однородные, но и композиционные покрытия, например, применяя трехэлектродную схему можно получить трехкомпонентные покрытия.

#### *Недостатки метода*

Главным недостатком электродугового метода, химическое реагирование расплавленных частиц с активной газовой фазой. Поэтому материал покрытия насыщен кислородом и азотом, а также содержит значительное количество оксидов и нитридов. Исключить этот процесс с помощью создания эффективной местной защиты частиц вызывает значительные трудности [1].

Одним из недостатков электродугового метода является ограничение спектра наносимых покрытий, поскольку в методе

формируются покрытия из материалов, обладающих электропроводимостью.

Площадь активных пятен на электродах ограничена небольшими диаметрами, используемых для распыления проволок. Горение дуги происходит в условиях воздействия мощного скоростного потока холодного газа, что обуславливает как сжатие (контрагирование) столба дуги, так и вызывает непостоянство ее длины, т.е. переменность ее электрических, а, следовательно, и тепловых параметров.

В данном методе из-за большого конуса распыла наблюдаются значительные потери металла и неравномерности в толщине покрытия.

При реализации метода принципиально возможны две схемы горения дуги: без замыкания и с периодическими замыканиями электродов. При использовании дуги с переменным током избежать коротких замыканий не представляется возможным. Применение же источников постоянного тока позволяет организовать технологический процесс, исключив короткие замыкания электродов, однако это вызывает дополнительное усложнение оборудования.

#### *Области применения и перспективы развития*

Массовое применение метод электродуговой металлизации получил при создании антикоррозионных покрытий для защиты разных строительных сооружений и металлоконструкций. Для этих целей, в основном, формируются покрытия из цинка и алюминия. Для получения износостойких покрытий используются стали, бронза и др. Электродуговую металлизацию также используют для восстановления изношенных деталей.

Перспективы развития метода в основном связаны с получением композиционных покрытий, например, из сталей и меди, меди и олова, а также других сочетаний. В качестве перспективы рассматривается возможность организации технологического процесса инертным газом, что позволяет снизить в покрытии содержание вредных присадок. Однако использование дорогих инертных газов вызовет однозначное повышение себестоимости продукции.

В настоящее время проводятся изыскания по созданию высокочастотных систем электропитания с частотой 2...3 МГц.

Кроме того, заслуживает внимания создание оборудования с профилированными соплами, позволяющими увеличить скорость частиц и сфокусировать поток, т.е. регулировать степень сосредоточенности частиц.

Ведутся работы по созданию систем электродуговой металлизации с применением вакуумной камеры [40].

Дальнейшая эволюция метода связана с использованием порошковых шнуров (полимерные трубки, заполненные порошками). Это позволит снять многие ограничения по ассортименту напыляемых материалов, существенно повысить эксплуатационные свойства покрытий путем введения в зону горения дуги боридов, карбидов и других соединений.

**Плазменный метод.** В плазменном методе формирования покрытий для создания гетерогенного потока используют плазменную струю в качестве источника нагрева и транспортировки частиц к обрабатываемой поверхности [28–31, 37, 39]. Обладая значительной скоростью истечения и высокой температурой (несколько тысяч градусов), струя обеспечивает возможность нанесения покрытий практически из любых материалов.

Плазменную струю получают различными способами. В одних случаях используют электродуговой подогрев газа, продувая газ вдоль шнура электрической дуги, горящей между двумя электродами (плазмотронный метод). В других – используют высокочастотный индукционный подогрев газа (высокочастотный плазмотрон). В третьих – плазменную струю получают с использованием лазерных источников нагрева и др.

В плазмотронных методах используются различные типы струй: дозвуковые, сверхзвуковые, турбулентные и ламинарные. Однако современный уровень плазменной технологии нанесения покрытий базируется в основном на использовании дозвуковых турбулентных струй с широким диапазоном изменения теплофизических параметров. В качестве плазмообразующих газов применяют аргон различной чистоты, технический азот, водород, аммиак, водяной пар, воздух, гелий и другие газы, а также их смеси. Температура плазменной струи может достигать 5000...10000°C, а скорость истечения 100...1500 м/с.

Плазменный способ нанесения покрытий заключается в формировании на поверхности изделия слоя из частиц, обладающих значительным уровнем в основном тепловой энергии. За

время транспортировки к обрабатываемой поверхности частицы порошка нагреваются до высокой температуры и находятся в пластифицированном или расплавленном состоянии. При этом в зависимости от скорости плазменного газа-носителя они могут приобретать скорость 50...200 м/с и более.

Схемы плазменных устройств (плазмотронов), используемых в плазменной технологии разнообразны. Принципиальная схема плазменного метода нанесения покрытий приведена на рис.1.5.

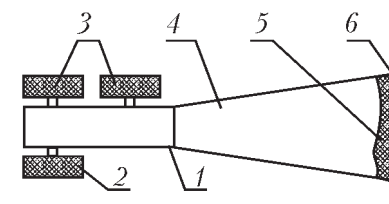


Рис.1.5. Обобщенная схема устройства для нанесения покрытий плазменным методом. 1 – электродуговой нагреватель газа (плазмотрон); 2 – устройство подачи плазмообразующего газа; 3 – устройство подачи порошка или проволоки; 4 – гетерогенная плазменная струя; 5 – покрытие; 6 – обрабатываемое изделие

В плазменных методах используется оборудование с применением при формировании покрытий не только порошковых технологий, но и проволоки. В этом случае используются либо разного рода дозаторы порошка, либо устройства подачи проволоки с катушками З.

Обычно производительность метода определяется массовой скоростью подачи порошка, которая для разного рода плазменных устройств может составлять 0.25...2 г/сек. При проволочных (стержневых) способах применяют проволоку диаметром 0,8...2,5 мм (увеличение диаметра приводит к увеличению среднего размера частиц). Среднемассовая температура газа плазменной струи на срезе сопла варьируется в пределах 4000...7000°C.

Интегральная плотность частиц в пятне составляет  $10^3...10^5$  ч/см<sup>2</sup>/с. Толщина покрытий в зависимости от нужд производства может изменяться от 0,15 мкм до 2,0 мм. Производительность установок колеблется, в среднем, в пределах 0,5...10 кг/час. Достижимая прочность сцепления покрытий (адгезия) составляет 60...80 МПа

### *Преимущества метода*

Преимущества плазменного метода определяется, прежде всего, полной автоматизацией управления процессом получения покрытия. При этом большое число электрических и газовых параметров работы оборудования обеспечено гибким автоматическим регулированием.

К достоинствам метода также относится достаточно высокая производительность: 3...20 кг/час для плазмотронов с электрической мощностью 30...40 кВт и 50...80 кг/час для плазмотронов с электрической мощностью 150...200 кВт. При этом реализуется довольно высокий коэффициент использования порошка (0,5...0,97), зависящий в основном от типа напыляемого материала.

Важным достоинством плазменного метода является возможность нанесения покрытий на большие и малые поверхности, на изделия сложной формы.

Плазменная струя имеет значительно более высокую температуру, чем газовое пламя, следовательно, и частицы нагреваются до более высокой температуры. Плазменные покрытия, по сравнению с газопламенными и покрытиями, а также полученными электродуговой металлизацией, имеют более высокую плотность и лучшее сцепление с основой. При плазменном напылении глубина проникновения частиц в подложку в момент удара много больше, чем в случае газопламенной технологии. Ширина переходной зоны в образцах при применении плазменного метода может составлять 10...50 мкм, в то время как при применении газопламенного – 2,0...5,0 мкм.

Кроме отмеченных достоинств метода к его преимуществам также относятся: возможность комплексной автоматизации и механизации процесса, масштабность метода в аспекте его применимости в производстве и др.

### *Недостатки метода*

Одним из серьезных недостатков в плазменных устройствах являются плотности тепловых потоков в электродах ( $10^8 \dots 10^{10}$  Вт / м<sup>2</sup>). В результате, в зоне горения электрической дуги происходит разрушение (плавление и испарение) материала электродов. Это явление лимитирует ресурс электродов плазмотрона, кроме того, продукты эрозии электродов, поступаая в

поток газа-носителя, вносят ненужные включения, ухудшая, таким образом, на его свойства.

Анализ баланса электроэнергии, подводимой к плазмотронам, показывает, что на нагрев плазмообразующего газа расходуется чуть более половины энергии, (тепловой КПД плазмотронов составляет 0,5...0,7). Однако по оценкам доля энергии плазменной струи, расходуемая на нагрев частиц в потоке незначительная (эффективный КПД нагрева частиц плазмой находится в пределах 0,01...0,15). Поэтому при нанесении покрытий плазменным методом трудно добиться полного и равномерного прогрева частиц из-за малого времени их пребывания в плазменной струе ( $\sim 10^{-2} \dots 10^{-3}$  сек).

Высокая концентрация энергии плазменных струй (значительная энтальпия газа в потоке) накладывают существенные ограничения на возможность их использования для нанесения покрытий на фольгу, проволоку, капилляры и другие детали небольшого размера с малой толщиной стенок. Эти ограничения принципиальны и не могут быть устранены уменьшением мощности плазмотронов.

Одним из недостатков плазменного метода является высокая температура газа-носителя. Последняя, способствует перегреву частиц выше температуры плавления. В результате происходит испарение значительной доли материала частиц. Этот процесс делает невозможным использование мелкодисперсных частиц из-за их полного испарения.

Плазменные покрытия обладают умеренной адгезионной и когезионной прочностью сцепления. Для увеличения этих характеристик в методе применяются специальные технологии очистки обрабатываемой поверхности.

Вследствие турбулентности потока часть частиц, может выноситься из ядра на периферию потока, где интенсивно охлаждается. В результате, даже для мелкодисперсных частиц с высокой теплопроводностью в одном и том же сечении потока могут находиться частицы в разном агрегатном состоянии. Кроме того, в потоке могут присутствовать частицы, находящиеся в неоднородном состоянии (жидкая оболочка и твердое ядро). Такие частицы также формируют покрытие, что сказывается как на его качестве, так и коэффициенте использования материала.

Затвердевание частиц при упаковке слоев покрытия происходит за время  $10^{-5} \dots 10^{-7}$  сек, что приводит к получению мелкокристаллического состояния вещества, фиксации метастабильных структур, аморфизации, получению пересыщенных растворов.

Участие в формировании покрытия не полностью проплавленных частиц, а также частиц с вторично затвердевшей внешней оболочкой, является типичным явлением при напылении тугоплавких оксидов и металлов турбулентными плазменными струями. Увеличение доли таких частиц приводит к образованию рыхлой структуры с крупными порами.

Кроме того, для плазменного метода формирования покрытий характерно возникновение пор вследствие значительного перегрева материала и интенсивного его испарения.

Наличие пор (2...15%), повышенное содержание оксидов, нитридов и других включений, а также не полное схватывание между собой расплавленных частиц при ударе обуславливает пониженную адгезию и когезию покрытия (адгезия 10...50 МПа при испытании на нормальный отрыв).

Содержание кислорода и азота может достигать десятых долей процента и более, что снижает пластичность и прочность материала покрытия.

Существенным недостатком плазменных покрытий является возникновение внутренних термических напряжений, возникающих как в объеме каждой частицы, так и в слое покрытия. Эти напряжения вызывают разрушение покрытия его при остывании. Разработаны специальные способы борьбы с термонапряжениями, но они в значительной степени усложняют технологию синтеза покрытий.

Установки для плазменного напыления обладают высоким уровнем шума при открытом ведении процесса (60...120 дБ).

К недостаткам плазменного метода можно также отнести значительный уровень излучения плазменной струи, высокая стоимость оборудования и его громоздкость.

#### *Области применения и перспективы развития*

Плазменный метод предназначен для нанесения покрытий различного назначения посредством распыления порошковых и проволоочных материалов. Плазменная струя относится к высокотемпературным источникам нагрева. Поэтому плазменным

напылением получают покрытия даже из самых тугоплавких материалов. Это определяет универсальность метода и его широкое использование для нанесения разного рода термостойких покрытий.

По мере совершенствования плазменного метода количество недостатков и их уровень снижаются. Перспективны, например, разработки устройств со сверхзвуковым истечением плазменной струи.

Значительный интерес представляет использование плазмотронов с двумя и более дугами, а также с использованием трехфазных плазмотронов. В этих случаях получают плазму, не загрязненную материалами электродов, упрощается подача материала покрытия в плазменную струю.

В последние годы намечается тенденция к созданию плазмотронов повышенной мощности (от 50 до 160...200 кВт). Ведутся работы по созданию ламинарного потока плазмы на выходе из плазмотрона. Ламинарные струи обеспечивают значительно большие длины истекающего потока, благодаря чему возрастает время нагрева напыляемых частиц, лучшее их проплавление, уменьшение энергетических затрат. Эти струи обладают большими значениями энтальпии, скорости истечения и меньшим уровнем шума (до 40...30 дБ). Однако в настоящее время еще не найдены решения, позволяющие широко использовать ламинарные струи для плазменной технологии. Трудности связаны, главным образом, с подачей порошка, а также малыми размерами диаметра струи.

Другой перспективный путь развития плазменного метода связан с использованием в технологии формирования покрытий сверхзвуковых плазменных струй, истекающих в камеру с разреженной атмосферой.

Кроме того, вызывает интерес в создании плазмотронов с высоким электрическим напряжением до 300...500 В. Это значительно облегчит задачу достижения высокого ресурса электродов путем снижения силы тока на дуге.

**Детонационный метод.** [32–34, 38, 45]. Процесс детонационного нанесения покрытий реализуется с помощью устройств, совокупность которых представляют принципиальную схему метода. Схема изображена на рис.1.6.

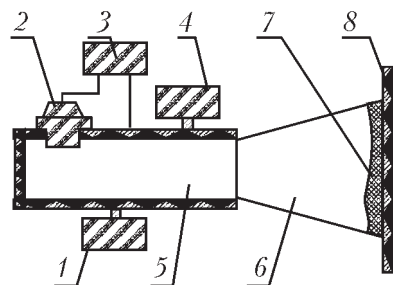


Рис.1.6. Схема детонационного метода нанесения покрытий:

- 1 – блок подачи и регулирования параметров газа (горючего и окислителя),  
 2 – воспламенитель смеси, 3 – блок инициирования взрыва,  
 4 – дозатор порошка, 5 – канал детонации смеси (ствол),  
 6 – гетерогенный поток, 7 – покрытие, 8 – обрабатываемое изделие

С помощью устройства 1 ствол заполняется смесью газов с необходимыми параметрами, способных детонировать. Устройство 3 вырабатывает инициирующий импульс, который подается на воспламенитель 2. Из блока 4 в ствол подается заданная масса порошка. 5 – канал детонации смеси (ствол).

Вблизи воспламенителя температура поднимается выше критической (приблизительно 620 К). Воспламенитель поджигает смесь газов обычно у закрытого конца ствола. Вдоль ствола по смеси газов распространяется пламя с увеличивающейся скоростью. Пройдя определенное расстояние, горение переходит в детонацию, то есть с этого момента по трубе распространяется детонационная волна со скоростью, строго постоянной для данных геометрии ствола и состава газа. Детонационная волна представляет собой комплекс ударной волны и зоны химической реакции. В ударной волне газ сжимается до давления в несколько десятков атмосфер. При этом температура повышается до нескольких тысяч градусов и становится значительно большей критической температуры, при которой газовая смесь вступает в реакцию.

За зоной химической реакции располагаются продукты детонации, имеющие высокие давление и температуру. Они следуют за детонационной волной со скоростью, меньшей скорости детонационной волны. После достижения детонационной волной открытого конца ствола она разрушается, так как может перемещаться только по смеси газов, способной детонировать. Затухающая ударная волна может перемещаться вне

ствола, но на расстоянии более 100 мм ее амплитуда близка к нулю. Продукты детонации начинают истекать из ствола в виде сверхзвуковой нерасчетной струи, температура и давление продуктов детонации в стволе уменьшаются. Истечение продолжается до тех пор, пока давление продуктов детонации на выходе из ствола не сравняется с атмосферным. Далее окружающий воздух засасывается в ствол сначала вдоль стенок, а затем по всему сечению и заполняет большую часть ствола.

В процессе истечения продукты детонации увлекают частицы, вводимые в ствол. Формируется гетерогенный поток, состоящий из продуктов детонации и напыляемых частиц. Этот поток неоднороден как по длине, так и по сечению ствола. Неоднородность потока обусловлена как нестационарностью процесса истечения, так и различием физико-химических и геометрических характеристик частиц. Продукты детонации (газ-носитель) ускоряют частицы и нагревают их. При этом, как правило, имеют место процессы плавления и даже испарения частиц.

Детонационный метод реализуется при следующих параметрах:

- скорость детонации 2000...2500 м/с;
- температура продуктов детонации 3000...3500°С;
- давление в зоне детонации 2 МПа;
- длительность детонации смеси  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-4}$  сек;
- скорость частиц в потоке 500...1000 м/с;
- число импульсов до 6 в сек;
- производительность нанесения покрытия до 6 кг/час.

В устройстве используются следующие детонирующие газовые смеси:

ацетилен-кислород ( $C_2H_2 + O_2$ ), пропан-кислород ( $C_3H_8 + O_2$ ), водород-кислород ( $H_2 + O_2$ ), метан-кислород ( $CH_4 + O_2$ ).

#### Преимущества метода

По сравнению с другими газотермическими методами покрытия, полученные детонационным методом, обладают высокими свойствами. Их адгезия достигает 160 МПа. Они имеют минимальную пористость (меньше 2%) при отсутствии газопроницаемости. Функциональные свойства покрытий износостойкость и коррозионностойкость максимальные.

Детонационный метод способен успешно решать такие задачи, которые не могли быть решены другими газотермическими методами.

В гетерогенном потоке температура частиц в импульсе в момент формирования слоя покрытия близка к температуре плавления. В слое покрытия не наблюдается границы между отдельными частицами. Покрытие под микроскопом имеет вид монолита, однако достаточно четко фиксируются границы между импульсными слоями.

Кроме нагрева, частицы в момент удара о подложку обладают значительной кинетической энергией. Поэтому при взаимодействии с поверхностью они деформируются, что приводит к уменьшению пористости и других дефектов. Температура подогрева подложки при детонационном методе много меньше, чем при плазменном. Кроме того, при использовании детонационного метода в силу высокого качества покрытий возможно получение тонких слоев, обладающих малой массой в сочетании с высокой износостойкостью.

В отличие от других газотермических методов, детонационный метод нанесения покрытий является дискретным с направленной концентрацией полезной энергии. Это позволяет наносить покрытия на материалы с низкой температурой плавления и не выдерживающие воздействия высоких температур (бумага, ткани и т.д.), располагая их на значительном расстоянии от сопла в зоне ослабленного воздействия взрыва.

Детонационный метод, в основе осуществляет импульсную обработку материалов, которая характеризуется большой концентрацией энергии в гетерогенном потоке, относительной простотой и экономичностью. Известно, что все технологические устройства импульсного действия имеют высокие удельные мощности, отличаются простотой преобразования энергии в полезную работу.

Детонационный метод по сравнению с плазменным более надежен. Он позволяет наносить металлокерамические твердые сплавы на основе карбидов вольфрама, хрома, титана. При этом свойства покрытий практически не отличаются от свойств аналогичных твердых сплавов, полученных методом спекания.

К преимуществам метода также относятся: широкая номенклатура наносимых в качестве покрытий материалов (кроме металлов), стабильные значения расходных характеристик ингредиентов продуктов детонации, что обеспечивает стабильность термо-газодинамических параметров продуктов детонации (температура, давление, скорость истечения).

#### *Недостатки метода*

При движении двухфазного потока внутри и вне ствола частицы претерпевают разные превращения, такие как плавление, охлаждение в полете и кристаллизацию, дробление, слияние, испарение, конденсацию, взаимодействие со стенками ствола, химическое реагирование с кислородом и другими продуктами взрыва. Кроме того, весьма вероятным является процесс испарения. Так, при температуре 3000К частицы  $Al_2O_3$  с диаметром 1...2 мкм полностью испаряются за время полета. Легкоплавкие металлы, такие как медь, цинк, алюминий и др. могут полностью испариться в стволе при дисперсности до 100 мкм.

Частицы, вовлекаемые в поток по истечении одной миллисекунды после прохождения детонационной волны, нагреваются меньше, так как за указанное время температура продуктов детонации в стволе существенно уменьшается.

В детонационном методе основными компонентами газовой смеси являются ацетилен и кислород. Если по каким то причинам увеличивается концентрация ацетилена в смеси, то в продуктах детонации образуется свободный углерод (сажа). Наличие в газе-носителе свободного углерода недопустимо, так как углерод является дефектным включением, снижающим прочностные характеристики покрытия. Увеличение же концентрации кислорода более 56% недопустимо при формировании покрытий из легкоокисляющихся материалов, например, металлов.

Анализ, проведенный авторами ряда работ, показал, что производительность детонационной технологии невелика по сравнению с плазменной. Оборудование детонационного метода, в зависимости от решаемых задач, может иметь конструкцию различной степени сложности. Соответственно колеблется и стоимость оборудования.

Значительных расходов требуют капитальные затраты на строительство помещений, в которых размещается основное



оборудование и инфраструктура установок. Из-за высокого уровня шума (125...140 дБ) требуется мощная звукоизоляция и герметичность боксов с дистанционным управлением.

При детонационном методе существуют определенные ограничения на получение покрытий из материалов, содержащих элементы, которые активно взаимодействуют с компонентами среды (высокотемпературным потоком продуктов детонации). Затруднено нанесение покрытий на подложки с высокой поверхностной твердостью ( $c\ HRC > 60$ ).

Трудно наносить покрытия из порошков с невысокой удельной массой (карбиды титана и др.). Кроме того, невозможно нанесение покрытий в отверстиях и кавернах глубиной, превышающей диаметр входного отверстия.

#### *Области применения и перспективы развития*

Детонационный метод применяют для формирования покрытий различного назначения из многих порошковых материалов. Размеры и форма изделий при этом методе не ограничены и определяются техническими возможностями устройств для нанесения покрытий, а также размерами используемого бокса. Например, достаточно просто формируются покрытия на изделиях длиной до 10 м и диаметром 2...3 м, массой до 4 тонн, а также мелкие детали (хирургический инструмент, сверла, метчики и др.).

Толщину покрытия обычно выбирают в пределах 0,05...1,5 мм. В ряде случаев оптимальная толщина покрытия составляет 0,1...0,5 мм.

С целью повышения производительности используют многоствольные установки. Однако при этом возникают технические трудности, связанные с управлением такими установками, подачей газовой смеси и дозированием порошка при работе нескольких стволов. Увеличение производительности может быть достигнуто и за счет увеличения диаметра ствола. Но требования техники безопасности, а также конструктивные особенности обычно используемых установок не позволяют увеличить диаметр больше пяти сантиметров. При диаметрах ствола, больших чем 2,5 см, возникают трудности в получении однородного по толщине покрытия из-за недостаточно равномерного распределения порошка по сечению ствола даже при его вертикальном расположении.

**Низкотемпературный газодинамический метод нанесения покрытий (НТГДМ-технология).** Прежде чем приступить к анализу низкотемпературного газодинамического метода следует отметить, что, в отличие от альтернативных газодинамических методов, которые используются уже сравнительно долго и по которым имеется достаточное количество публикаций и результатов экспериментов и исследований, НТГДМ-технология предложена недавно и соответственно, свойства покрытий, полученных данным методом и процессы, происходящие при напылении, изучены не полностью и требуют дальнейших научных исследований. Физическая сущность НТГДМ и схема установки для его реализации приведены в следующей главе данной работы.

Принципиальным отличием НТГДМ [7, 10–12, 21–23] от альтернативных газотермических методов является низкая температура газа-носителя (до 900К), что обеспечивает слабый нагрев частиц порошка в потоке (менее 10% от температуры плавления материала частиц). Низкая температура газ-носителя исключает течение химических реакций между газом и твердыми частицами. Это сохраняет постоянство ингредиентного состава частиц в сравнении с исходным. Низкая температура газового потока способствует использованию в НТГДМ-технологии любых дешевых газов: технический воздух, азот, углекислый газ и др.

Формирование покрытий НТГДМ-технологией реализуется при высоких скоростях частиц (500...1000 м/с), что на много больше, чем у альтернативных газотермических методов и сопоставимо лишь со скоростями частиц в детонационном методе.

Установлено, что увеличение скорости частиц, а, следовательно, и давления в контакте, уменьшает энергию активации процесса взаимодействия частицы с подложкой. Например, увеличение давления в контакте с 1 до 7 МПа уменьшает энергию активации на 15...20% [40, 41], что на 50...100% увеличивает прочность связей при образовании покрытия, кроме того, с увеличением скорости частиц возрастают механические свойства самого покрытия [41–44].

Высокая сверхзвуковая скорость и низкая температура газа-носителя позволяет использовать в процессе нанесения

покрытий мелкодисперсные порошки с диаметром частиц  $d < 10$  мкм, что способствует достижению скорости частиц, близкой к скорости газа-носителя. В результате микроструктура покрытия, включая мелкие частицы, получается более плотной. Исследование покрытий под микроскопом показали [13, 15], что в покрытиях мелкие частицы более упорядочены, лучше уложены и сцеплены, чем в покрытиях, синтезируемых из крупнодисперсных частиц.

НТГДМ-технология имеет ряд преимуществ по сравнению с альтернативными методами. Все эти преимущества связаны с механизмом формирования покрытий. Например, при соударении высокоэнергетических частиц с подложкой происходит их взаимная сдвиговая деформация, активация сопряженных поверхностей, включая очистку от окисных пленок и других загрязнений. Ударное взаимодействие высокоскоростных частиц с подложкой вызывает в зоне контакта мощный импульс локального давления, значительное повышение температуры в пятне контакта и др.

В табл.3 с целью сравнительного анализа приведены основные характеристики формирования покрытий различными газодинамическими методами.

Преимущества низкотемпературного газодинамического метода формирования покрытий, связанные с технологическими возможностями метода выражаются в следующем:

- высокая скорость нанесения покрытий по толщине. Так на неподвижную подложку покрытие из медного порошка наносится со скоростью до 30мм/с;

- высокая скорость нанесения покрытия по площади. Напыление покрытия толщиной 25,0 мкм на площади в 1 м<sup>2</sup> не превышает 20 с и определяется скоростью перемещения подложки относительно двухфазного потока, т.е. производительностью робота;

- широкий диапазон изменения толщины покрытий от нескольких микрон до нескольких десятков миллиметров;

- высокая мобильность метода. Метод может быть реализован в стационарном варианте для заводской технологической линии и переносном варианте для нанесения покрытий в полевых условиях;

Таблица 3

**Основные характеристики формирования покрытий газодинамическими методами**

Параметры	Газо-пламенный	ЭДМ	Плазменный	Детонационный	НТГДМ
Размер частиц, мкм	10...100	10...100	10...100	10...50	2...40
Температура газа-носителя, °С	от 2000 до 3000	6000	от 5000 до 20000	от 3000 до 5500	до 600
Температура частиц, °С	от 2200	2000	> T <sub>пл</sub>	до 1600	Менее 400
Скорость газа-носителя, м/с	от 150 до 200	от 50 до 150	от 1000 до 1500	от 2000 до 3000	до 1500
Скорость частиц, м/с	15...100	от 50 до 150	от 50 до 200	от 500 до 1000	до 1300
Состав газа-носителя	Ацетилен, пропан	воздух	Аргон, азот, аммиак	ацетилен+O <sub>2</sub> , пропан+O <sub>2</sub>	азот, воздух, CO <sub>2</sub>
Адгезия на нормальный отрыв, МПа	5...25	5...25	10...50	до 160	до 250
Когезия на нормальный отрыв, МПа	до 40	до 40	до 60	до 60	более 100
Пористость покрытия, %	5...25	–	2...15	0,5...1,5	До 1,5
Производительность метода, кг/ч	5...10	до 50	3...20	1...10	10...500
Толщина покрытия, мм	до 2	до 20	0,01...2	0,05...1,5	0,01...20
Расход газа-носителя, м <sup>3</sup> /ч	0,5...3	50...150	3...4	0,2...6	0,1...5000

- НТГДМ-технология может быть реализована в виде одной операции (нанесение однородного покрытия в технологической цепочке) или в виде нескольких операций (нанесение одновременно нескольких, многофункциональных покрытий на одной или многих деталях);

- низкие затраты электроэнергии с высоким КПД использования. Например для нанесения двухстороннего покрытия из цинка на стальной лист, площадью 1 м<sup>2</sup>, затраты энергии составят 2 кВт/ч;

- оборудование НТГДМ-технологии просто по конструкции, надежно в эксплуатации при высокой автоматизации управления процессом;
- универсальность и простота метода позволяет формировать широкий спектр многофункциональных покрытий с необходимыми свойствами;
- НТГДМ-технология позволяет наносить покрытия на материалы с низкой температурой плавления;
- НТГДМ-технология не требует предварительной подготовки поверхности деталей (термического отпуска, пескоструйной обработки, обезжиривания).

## Глава 2

### **Физические основы низкотемпературного газодинамического метода и диагностика параметров сверхзвуковых гомогенных и гетерогенных потоков**

---

Низкотемпературный газодинамический метод (НТГДМ) в силу своей простоты и мобильности может найти широкое применение в различных отраслях промышленности. Поэтому разработка научных основ процесса формирования покрытий является актуальной прикладной задачей.

#### **2.1. Физические основы низкотемпературного газодинамического метода**

Сущность НТГДМ заключается в том, что покрытия синтезируются в результате соударения высокоскоростных (сверхзвуковых,  $M > 1$ ) гетерогенных потоков с твердой поверхностью. В момент удара, существенная доля кинетической энергии частиц переходит в теплоту, вызывая в зоне контакта значительное повышение местной температуры и давления. При этом высокоскоростной гетерогенный поток формируется таким образом, что массовая доля частиц, образующих покрытие, составляет не более 10% от массовой доли газа-носителя [9, 14]. Такое соотношение практически исключает взаимное влияние твердой фазы на газодинамику течения газа по длине тракта. В результате расчет процесса градиентного течения гетерогенной смеси по длине газодинамического тракта и в свободном пространстве можно проводить, используя классическую теорию термо-газодинамики [90, 138].

Низкотемпературный газодинамический метод позволяет получать как однородные по составу, так и композиционные многоцелевые покрытия. Для получения нужных свойств состав композиционных покрытий «набирается» из прогнозируемого количества химических элементов или компонентов – соединений химических элементов (металлов, окислов, карбидов, нитридов и др.), изготовленных в виде порошков с

дисперсностью от 2 до 20 мкм. Необходимый спектр разнородных порошков, составленный в соответствующих массовых долях, предварительно перемешивается в специальном газодинамическом смесителе. Полученная таким образом гетерогенная смесь с необходимыми параметрами (температурой и давлением) поступает в форкамеру и затем разгоняется в сверхзвуковом сопле до расчетной для данной композиции скорости. Начальное давление и температура газа-носителя выбирается так, чтобы скорость частиц на выходе из сопла соответствовала расчетной, а их температура не превышала 20...50% температуры плавления материала частиц. Так, для получения скорости газа носителя, превышающей скорость звука в 2 раза, температура газа-носителя в форкамере не должна превышать 300°C при давлении 1,0 МПа.

Одним из важнейших преимуществ НТГДМ по сравнению с другими газотермическими методами (плазменным, электродуговым, газопламенным, детонационным) является то, что покрытие синтезируется за счет высокого уровня кинетической энергии частиц, в то время как температура (энтальпия) потока значительно меньше температуры их плавления (энтальпии фазового перехода). Низкий уровень температуры исключает физико-химические превращения в материале порошка и каждая частица не зависимо от размера достигает подложки в своем исходном состоянии. Кроме того, низкий уровень температуры дает возможность использовать в качестве газа-носителя дешевый сжатый воздух.

Научная концепция формирования покрытий НТГДМ-технологией строится на физическом принципе снижении уровня статической температуры газовой фазы, а вместе с тем и частиц, при значительном повышении скорости гетерогенного потока в ускоряющем канале [9...12].

На завершающей стадии ускорения частицы гетерогенного потока приобретают высокую кинетическую энергию, которая при взаимодействии с подложкой переходит в разные формы энергий, в том числе, в энергию образования межатомных связей.

Исследования показали [13, 15], что при высоком уровне кинетической энергии частиц процесс соударения с подложкой аналогичен сварке взрывом [44]. В зоне удара происходит

взаимная сдвиговая деформация кристаллических решеток в материалах частиц и подложки, активация сопряженных поверхностей (включая очистку от окисных пленок). Кроме того, в пятне контакта возникают динамические эффекты (например, динамическая диффузия) как следствие локального импульса давления и повышения температуры в момент удара частицы о подложку. Весь этот комплекс процессов обеспечивает высокий уровень адгезионных и когезионных свойств покрытий, а также их деформационное упрочнение по всей толщине [15].

Метод позволяет резко расширить степень дисперсности используемых частиц, так как они не претерпевают, ввиду низкой температуры струи, физико-химических превращений. Это позволяет улучшить заполнение покрытия. Его плотность увеличивается, объем микропустот уменьшается, микроструктура покрытия становится однородной и, следовательно, появляется возможность уменьшить его толщину, что, при сохранении качества покрытия, экономит расход порошка.

НТГДМ-технология при формировании термостойких керамических покрытий позволяет использовать самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС-технология) путем введения в состав порошка незначительной по массе доли термитных веществ. Уровни температуры и давления, необходимые для «зажигания» таких веществ, достигаются в зоне соударения частицы с подложкой. В результате при формировании покрытия реализуются экзотермические реакции с выделением дополнительной теплоты, что повышает адгезионные и когезионные свойства покрытий [14].

Ударно-волновые воздействия при формировании покрытий НТГДМ-технологией инициируют процессы динамической диффузии на поверхностях раздела: покрытие-подложка и частица-частица. Это обеспечивает диффузионную сварку тугоплавких частиц между собой, которые не соединяются традиционными методами.

В результате реализации ударно-волновых нагрузок, а также диссипации кинетической энергии, в пятне соударения происходят физико-химические и фазовые превращения как между подложкой и первым слоем покрытия, так и в последующих слоях в объеме покрытия. Все эти процессы сопутствуют как

изменению кристаллической решетки исходных материалов (частица-подложка), так и возможному образованию новых решеток, новых материалов.

Совокупность признаков, обнаруженных на уровне предварительных исследований, позволяют утверждать, что с помощью НТГДМ-технологии можно создавать различные композиционные покрытия, программировать их свойства, с высокой точностью контролировать и управлять ходом технологического процесса, достигнуть его полной экологической чистоты [15]. При всем этом НТГДМ значительно дешевле альтернативных методов. НТГДМ позволит реализовать сверхбыстрые технологии, не требующие значительных энергозатрат. Например, для получения слоя интерметаллида NiAl толщиной 1 мкм на пятне диаметром 10 мм с помощью НТГДМ-технологии требуется несколько десятых долей секунды, в то время как при стандартной термической технологии переходная зона интерметаллида NiAl толщиной 60 мкм формируется в диффузионной камере в течении 9 часов при температуре 970 К.

Анализ возможностей НТГДМ-технологии показал, что данный метод является универсальным методом с точки зрения получения разнофункциональных покрытий с необходимыми характеристиками. Технология настолько универсальна, что позволяет синтезировать широкий спектр покрытий на любые по форме внешние и внутренние поверхности. Технология отличается высокой мобильностью. Она может быть реализована как в стационарном, так и в переносном варианте (работа в полевых условиях). При этом метод выгодно отличается от альтернативных тем, что технология не требует предварительной подготовки поверхности к процессу нанесения покрытия, таких как химическое обезжиривание, пескоструйная обработка, термический отпуск напряжений и др.

Ниже перечислены возможные области применения НТГДМ-технологии в различных отраслях промышленности:

- восстановление израсходовавших ресурс работы металлических и неметаллических деталей машин и агрегатов;
- нанесение антикоррозионных покрытий с длительным ресурсом эксплуатации на обширные поверхности: стальные изделия прокатных станов, стенки резервуаров для хранения нефти, кислот и др. жидкостей, водопроводные и

водоотстойные системы, борта морских судов, мосты, железнодорожные вагоны, туннельные шпангоуты и т.д.;

- нанесение фрикционных и антифрикционных покрытий;
- получение прочных термо- и жаростойких покрытий с необходимыми свойствами;
- создание алмазоподобных и других металлокерамических режущих инструментов;
- получение надежных вакуумных и других соединений из несвариваемых традиционными способами материалов;
- получение электрических плат сложной топологии на жестких и гибких подложках;
- получение электропроводников с высокотемпературной сверхпроводимостью (температура жидкого азота);
- обработка медицинских инструментов;
- работы архитектурного дизайна и др.

## 2.2. Блок-схема реализации низкотемпературного газодинамического метода и ее описание

Физический принцип нанесения покрытий НТГДМ-технологией реализован посредством разработанной блок-схемы реализации метода, представленной на рис.2.1. Сжатый воздух от компрессорной станции закачивается в баллон 8. По пневматическим магистралям, оснащенным запорными вентилями и пневморегуляторами, сжатый воздух поступает в системы управления расходом газа 3 и 3', смонтированные на общем пульте газодинамической установки. Часть сжатого воздуха поступает в подсистему дозирования порошка 3, в которой создается газопорошковая взвесь с необходимым массовым расходом порошка и далее транспортируется в камеру смешения 2. Основная часть сжатого воздуха с параметрами, заданными регулятором 3', подается в омический нагреватель газа 4 для нагрева до расчетной температуры. Нагретый газ поступает в камеру смешения 2 и в дальнейшем исполняет роль газа-носителя порошка.

Оптимальное соотношение массовых расходов газа-носителя и порошка задаются системами 3 и 3', газодинамически перемешивается с газопорошковой взвесью в камере смешения 2, в которой обеспечиваются расчетные параметры давление и температура гетерогенной смеси. Далее гетерогенная смесь

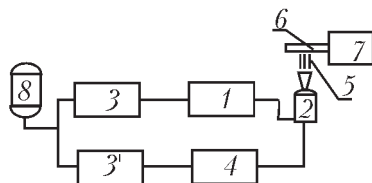


Рис.2.1. Блок-схема установки для реализации НТГДМ-технологии.

1 – система дозирования и подачи порошка, 2 – камера смешения с сопловым блоком, 3 – система управления параметрами и массовым расходом газа-носителя, 3' – система управления параметрами дозатора порошка, 4 – нагреватель газа-носителя, 5 – гетерогенный сверхзвуковой поток, 6 – обрабатываемая деталь, 7 – механизм перемещения детали (робот), 8 – баллон сжатого газа

поступает в разгонный сопловый блок (ускоритель), формирующий сверхзвуковую гетерогенную струю 5. Струя направляется на обрабатываемую деталь (подложку) 6, закрепленную в устройстве механизма перемещения 7, обеспечивающего ее необходимое вращательное и возвратно-поступательное движение.

Режим нанесения покрытий для данной пары «порошок – подложка» определяется скоростью частиц порошка в момент их соударения с основой и скоростью движения основы. Скорость частиц порошка зависит от температуры и давления газа-носителя в камере смешения. Совокупность значений всех указанных параметров определяет технологический режим нанесения покрытий.

### 2.3. Описание газодинамического стенда лабораторного типа, реализующего НТГДМ-технологиию

На основе представленной выше блок-схемы реализации НТГДМ-технологии, в лаборатории МАИ создан комплекс уникальных стендов [46, 143–148 и др.], позволяющий не только проводить исследование научных основ НТГДМ-технологии, но и на его базе разработать широкий спектр оборудования промышленного образца. Комплекс включает газодинамический стенд нанесения покрытий с автоматизированной системой контроля и управления, а также систему диагностики параметров [16].

Системы стенда монтируются в двух боксах 1 и 6 высотой не менее 2,5 м и площадью 20 м<sup>2</sup> каждый. Такая планировка

стенда повышает эффективность использования и обслуживания его систем, а, следовательно, и общую экономичность.

Блок-схема такого научного комплекса лабораторного типа приведена на рис.2.2.

В боксе 1 расположены приборные стойки 2, конструкция которых позволяет разместить измерительную и вычислитель-

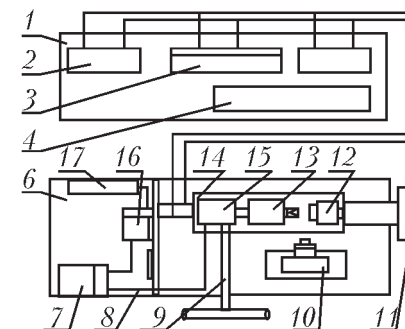


Рис.2.2. Блок-схема научного комплекса лабораторного типа.

1 и 6 – боксы размещения комплекса; 2, 3, 4 и 5 – стойки для монтажа автоматизированной системы; 7 – регулятор напряжения РНТТ; 8 – кабель питания нагревателя газа; 9 – пневмосистема и стандартная магистраль сжатого газа; 10 – доплеровский измеритель скорости частиц; 11 – система улавливания отходов порошка; 12 – робот с обрабатываемой деталью; 13 – смеситель с сопловым блоком; 14 – звукоизоляционная камера; 15 – регулятор расхода сжатого газа и дозатор порошка; 16 – пульт ручного управления источником электропитания; 17 – регулятор

ную технику любой структуры, что обеспечивает наиболее рациональное обслуживание техники и приборов. Так в центральной стойке 3 расположен монтажный стол для размещения сменного оборудования для экспресс-анализа и работы по подготовке исходных составов порошковых смесей.

Стойки 4 и 5 предназначены для размещения комплекта диагностического оборудования по исследованию теплофизических свойств материалов порошков исходного состава, а также покрытий, получаемых в ходе технологического процесса. В частности, здесь размещены приборы ультразвуковой и вихретоковой интроскопии для измерения толщины получаемых покрытий и исследования их структуры и определению пористости. Подобные приборные системы, управляемые ЭВМ класса РС АТ и снабженные соответствующим программным

обеспечением, позволяют повысить уровень информативности научных исследований и оптимизировать технологический процесс нанесения покрытий.

Аппаратура первого бокса 1 соединяется кабельной и оптико-волоконной сетью с оборудованием второго бокса 6, в котором смонтированы системы, узлы и агрегаты газодинамической тракта стенда. Система дозирования порошка и регулирования массового расхода и нагрева газа-носителя 15, узла получения газопорошковой смеси (смеситель) и разгонного соплового блока 13, а также робота для крепления и перемещения обрабатываемой детали 12. Удаление и утилизация неиспользованного порошка осуществляется с помощью вентиляционной установки 11 с циклонным узлом для очистки газа и сбора порошка.

Подача газа (воздуха) обеспечивается пневмосистемой от стандартной пневмомагистрали высокого давления 9.

Контроль и регулирование электропитания стенда и массового расхода газа осуществляется на пульте 16. Пульт оборудован как приборами визуального контроля (манометры, расходомеры, термометры, индикаторы перемещений, амперметры и вольтметры), так и системами дистанционного управления (контролеры, редукторы, вентили) в ручном и автоматическом режимах для обеспечения технологического процесса нанесения покрытий.

Силовое электропитание нагревателя газа с помощью кабеля питания 8 подается с распределительного щита стенда 17. Потребляемая электрическая мощность обеспечивается гибкой тиристорной регулировкой 7 и контролем параметров на пульте 16.

Принципиальная схема комплекса лабораторного типа приведена на рис.2.3.

Для разработки наукоемкой технологии формирования покрытий с необходимыми свойствами на стенде смонтирована автоматизированная система управления, контроля и обработки информации [16].

Отдельный блок диагностики на пульте обеспечивает передачу полученной информации по оптико-волоконной и кабельной сети для последующей обработки в автоматизированной системе. Автоматизированная система снабжена подсистемой

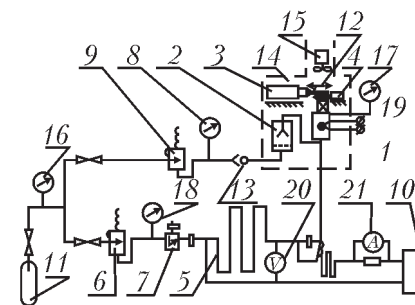


Рис.2.3. Принципиальная схема стенда лабораторного типа.  
1 – сопловой блок, 2 – дозатор порошка, 3 – координатник (робот), 4 – заслонка, 5 – нагреватель газа, 6, 9 – редукторы понижения давления, 7 – электропневмоклапан, 8, 16, 17, 18 – манометры, 10 – регулируемый источник напряжения, 11 – баллоны сжатого воздуха, 12 – фильтр улавливателя порошка, 13 – обратный клапан, 14 – рабочая камера, 15 – вентилятор, 19 – термopара, 20 – вольтметр, 21 – амперметр

контроля и регулирования основных параметров технологического процесса, таких как давление, температура, расход газа и газопорошковой смеси, напряжение и ток нагревателя, скорости перемещения обрабатываемой детали, толщину покрытия и др.

Кроме того, автоматизированная система включает подсистему сбора и обработки экспериментальных данных, которая позволяет производить экспресс-анализ полученной информации с целью дальнейшей оптимизации технологического процесса, а также прогнозируемости свойств покрытий, повышения их качества. На экране дисплея ПЭВМ отображается пневмосхема стенда с демонстрацией хода технологического процесса и его основных параметров: давления, расхода, температуры, перемещения и т.п.

Операции по поддержанию выбранного режима нанесения покрытий осуществляются ПЭВМ по заданной программе. Она обеспечивает функции выбора начальных и граничных команд, законов их регулирования, сбора и отображению информации и т.п. К программам такого рода относятся пакеты «Scada», «Labtech Control» и др. программные комплексы.

Для повышения информативности по исследованию процесса нанесения покрытий, используется смонтированная в боксе стенда автономная подсистема 10, включающая лазерный доплеровский анемометр, видеокамеру, устройство

сканирования с использованием ПЗС – матриц, пирометрические системы различных типов и др.

Разработанный стенд позволяет обеспечить получение разнообразных высококачественных покрытий с прогнозируемыми свойствами и выполнение самых жестких экологических требований.

В табл.4 приведены основные параметры стенда.

Таблица 4

Основные параметры газодинамического стенда

№ п/п	Название параметра	Значение
1	Потребляемая электрическая мощность, кВт	до 1000
2	Давление газа-носителя в камере смешения, МПа	до 3,0
3	Температура газа-носителя в камере смешения, К	до 900
4	Расход газа-носителя, г/с	до 1000
5	Расход наносимого порошка, г/с	до 100
6	Толщина наносимого покрытия, мм	0,01...20
7	Скорость микрочастиц порошка в газовом потоке, м/с	до 1100
8	Скорость газа-носителя, м/с	до 1500

Принципиальным преимуществом разработанного оборудования для НТГДМ-технологии нанесения покрытий является то, что данное оборудование может внедряться в реализованный на заводе технологический цикл, например, цикл изготовления разного сортамента труб, не прерывая его.

На базе лабораторного комплекса разработаны и апробированы оборудование и технологии для синтеза антикоррозионных покрытий из цинка, алюминия, никеля, меди и их сплавов на изделиях прокатных станов: уголок, швеллер, тавр, труба (внешняя и внутренняя поверхности) и др.

Приоритет НТГДМ и оборудования установлен экспертизой ВНИИГПЭ, выдачей десяти патентов.

#### 2.4. Методы и средства диагностики параметров сверхзвуковых потоков и свойств покрытий

С целью повышения эффективности НТГДМ-технологии, а также оценки влияния различных факторов и параметров на качество продукции в лабораторных условиях, необходимо проведение комплексной диагностики как сверхзвуковых гетерогенных потоков, так и свойств терmostойких покрытий в

высокотемпературных газовых (гомогенных) потоках. Параметры сверхзвукового гетерогенного потока и характеристики синтезированных покрытий, а также методы и средства их определений, чрезвычайно разнообразны. Поэтому приведение методов и средств определения всего комплекса параметров нецелесообразно, так как данному вопросу посвящены значительное количество публикаций [45–79].

Ниже проанализированы лишь те методы и средства, которые были использованы в данной работе с целью оптимизации режимов НТГДМ-технологии и определения теплофизических свойств покрытий.

##### 2.4.1. Применение лазерной доплеровской анемометрии для диагностики гетерогенных потоков

Доплеровский метод измерения локальных скоростей потоков основан на изменении частоты лазерного излучения, рассеянного частицами движущимися в потоке [80–84].

Пусть лазерный поток, характеризуемый круговой частотой  $\omega_0$  и волновым вектором  $k_0$  падает на движущуюся со скоростью  $V_p$  частицу и рассеивается от ее поверхности в пространство. Рассеянная волна при этом характеризуется волновым вектором  $k_p$  и частотой  $\omega_p$ . Тогда, согласно эффекту Доплера, имеем:

$$\omega_p = \omega_0 + V_p (k_p - k_0). \quad (2.1)$$

Разность частот падающей и отраженной волн ( $\omega_p - \omega_0$ ), называемая доплеровским сдвигом, содержит информацию о проекции вектора скорости  $V_p$  на разностный вектор  $k = k_p - k_0$ , который зависит от длины волны падающего излучения  $\lambda_0$  и угла  $\alpha$  между векторами  $k_p$  и  $k_0$ . Скорость частицы просто определяется через доплеровскую частоту по формуле:

$$V_p \cdot \cos \varphi = f_D \cdot \frac{\lambda}{2 \sin \alpha}, \quad (2.2)$$

где  $f_D = \omega_0 / 2\pi$ ,  $\varphi$  – угол между направлениями волны и движения частицы. При исследовании двухфазных потоков применяются дифференциальные схемы лазерных доплеровских измерителей скорости (ЛДИС), когда на движущуюся частицу направляются два лазерных пучка. В этом случае разностная



частота между отраженными сигналами определяется из выражения:

$$\omega_D = \omega_{1,p} - \omega_{2,p} = V_p \cdot (k_{1,0} - k_{2,0}). \quad (2.3)$$

При падении на движущуюся частицу двух лазерных пучков, разностная частота между отраженными сигналами  $\omega_D$  не зависит от направления наблюдения рассеянного излучения. Тогда имеем:

$$f_D = \omega_D / 2\pi = \frac{2V_p}{\lambda_0 \cdot \sin \Theta / 2}, \quad (2.4)$$

где  $\Theta$  – угол между зондирующими пучками 1 и 2.

Для диагностики двухфазных потоков применялся дифференциальный лазерный доплеровский анемометр марки LDV TSI со встроенной системой PDP-11/23. Его принципиальная схема приведена на рис.2.4.

Источником излучения в комплексе ЛДИС является ла-

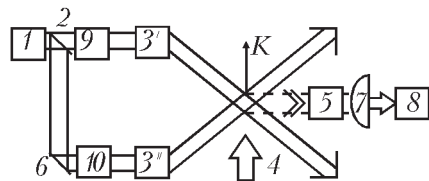


Рис.2.4. Блок-схема дифференциального лазерного доплеровского измерителя скорости частиц:

- 1 – лазер, 2 – расщепитель пучка, 3' и 3'' – блоки оптической системы,  
4 – исследуемый гетерогенный поток, 5 – приемная оптическая система,  
6 – поворотное зеркало, 7 – фотоприемник, 8 – процессор,  
9 – линия задержки, 10 – однополосный модулятор

зер 1. Исходный лазерный поток излучения делится расщепителем 2 на два пучка приблизительно равной мощности, которые с помощью блоков передающей оптической системы 3' и 3'' направляются и фокусируются в исследуемом сечении гетерогенного потока 4. Рассеянное частицами от двух зондирующих пучков излучение собирается приемной оптической системой 5 и направляется в фотоприемник 7. Один из пучков, для выравнивания оптических путей, проходит линию задержки 9. Однополосный модулятор 10 сдвигает частоту лазера  $\nu_0$  на частоту  $\nu_m$ . В фотоприемнике 7 происходит суммирование

рассеянного излучения от первого и второго пучков. Электрический сигнал с фотоприемника поступает на электронный процессор 8. Вектор чувствительности направлен по вертикальной оси.

Исследование рассеянного излучения можно осуществлять с любого ракурса. Однако поскольку в гетерогенном потоке могут содержаться относительно крупные частицы, индикатриса рассеяния которых по форме сильно вытянута вперед, то односторонние схемы являются невыгодными, так как для таких схем требуется использование более мощных лазеров.

Важным параметром гетерогенного потока является скорость скольжения частиц, то есть разность между скоростью газа и скоростью частиц. Поскольку эта величина может быть малой при большой абсолютной скорости газа, то независимое измерение скорости газа, а потом скорости частиц приводит к большим погрешностям.

Методы лазерной доплеровской анемометрии позволяют непосредственно измерять скорость скольжения. Для этого гетерогенный поток формируют таким образом, чтобы его твердая фаза содержала как крупные, так и мелкие частицы (субмикронного диапазона). Последние приобретают скорость практически равную скорости газовой фазы. Тогда спектр доплеровского сигнала содержит две составляющие, соответствующие скорости мелких и крупных частиц. Разности частот между этими частицами характеризуют скорость скольжения крупных частиц.

#### 2.4.2. Определение плотности конвективного теплового потока

Необходимость экспериментального определения плотности конвективного теплового потока при исследовании особенностей НТГДМ-технологии, обусловлено двумя целями. Во-первых, такая задача ставится при взаимодействии высокоскоростной гетерогенной струи с подложкой, что диктуется необходимостью исследования баланса энергии частиц в зоне удара. Во-вторых, при исследовании теплофизических свойств термостойких покрытий при воздействии на них высокотемпературных газовых потоков.

Исследование теплообмена между высокоскоростными газовыми потоками и твердой стенкой сводится, в основном, к

определению плотности конвективного потока. При этом используются калориметрические методы. Эти методы, как правило, применяются при реализации в процессе теплообмена регулярного режима первого рода [46]. В этой связи калориметрические датчики получили наименование калориметров регулярного режима. В экспериментальной практике применяются два вида таких неохлаждаемых калориметров – «стержневого» и «таблеточного» типов. Название типов калориметров обусловлено формой их теплоприемного элемента.

#### Калориметр стержневого типа

В калориметре «стержневого» типа в качестве теплоприемного элемента используется теплоизолированный с боковых

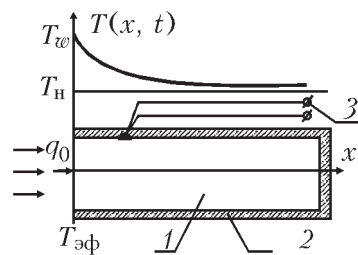


Рис.2.5. Схема калориметра «стержневого» типа.

- 1 – цилиндрический стержень бесконечной длины (теплоприемный элемент),  
2 – теплоизоляция, 3 – термопара

поверхностей стержень «бесконечной длины», выполненный из электролитической меди [47] (рис.2.5).

Сущность метода базируется на использовании регулярного режима теплопроводности, при котором в процессе теплообмена коэффициент теплоотдачи и температура набегающего потока  $T_{\text{пот}}$  в ходе эксперимента остаются постоянными величинами. Тогда плотность теплового потока в калориметр можно определить, используя закон Фурье:

$$q_0 = -\lambda \text{grad}T \quad (2.10)$$

Так как в калориметре в качестве теплоприемного элемента используется тело классической формы (бесконечный стержень), то это позволяет задачу нестационарной теплопроводности в объеме тела свести к задаче в одномерной постановке. При этом процесс теплообмена между набегающим потоком и теплоприемным элементом организуется таким образом, чтобы тепловой поток  $q_0$  от гетерогенной струи поступал в стержень через его торцевую поверхность и распространялся вдоль оси. С этой целью боковая поверхность стержня теплоизолируется.

В этом случае в уравнении (2.10)

$$\text{grad}T = \frac{dT(x, \tau)}{dx}, \quad (2.11)$$

где  $dT(x, \tau)$  функция распределения температуры по длине теплоизолированного стержня во времени. Нахождение этой функции достигается путем решения основного дифференциального уравнения теплопроводности, которое при данной постановке задачи имеет вид:

$$\frac{dT(x, \tau)}{d\tau} = a \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad (2.12)$$

где  $a = \lambda / \rho c$  – коэффициент температуропроводности материала стержня.

Дифференциальное уравнение (2.11) решается при следующих краевых условиях:

– начальные условия:

$$T(x, \tau)|_{\tau=0} = T_{\text{нач}}; \quad (2.13)$$

– граничные условия:

$$T(x, \tau)|_{\tau=\tau_1} = T_W. \quad (2.14)$$

Решение уравнения (2.12) при условиях (2.13) и (2.14) проводится методом операционного исчисления [85]. В результате имеем:

$$T(x, \tau) - T_{\text{нач}} = 2q_0. \quad (2.15)$$

Преобразовав (2.15), получаем уравнение для расчета плотности теплового потока с использованием данных стержневого калориметра:

$$q_0 = \frac{\lambda [T(x, \tau) - T_{\text{нач}}]}{2\sqrt{a\tau_{\text{экс}}} \cdot \text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau_{\text{экс}}}}\right)}, \quad (2.16)$$

где  $\tau_{\text{экс}}$  – время эксперимента, то есть время экспозиции теплового потока на калориметр.

$$\text{ierfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a\tau_{\text{экс}}}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau_{\text{экс}}}\right) - \frac{x}{2\sqrt{a\tau_{\text{экс}}}}, \quad (2.17)$$

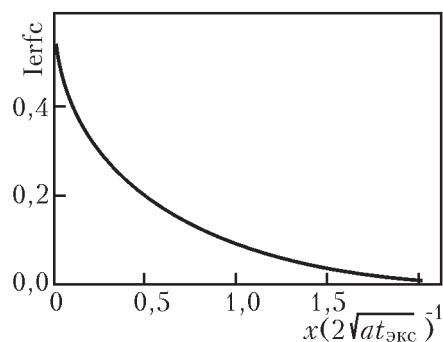


Рис.2.6. Функция  $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at_{\text{экс}}}}\right)$

где  $\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{at_{\text{экс}}}}\right)$  функция, получаемая в результате интегрирования функции ошибок Гаусса. Ее значение приведено в виде графической зависимости на рис.2.6 [109];  $x$  – координата по длине стержня, в которой помещена термопара для измерения изменения температуры в данном сечении стержня во времени.

Для определения  $q_0$ , согласно (2.16), необходимо знать теплофизические свойства материала стержня ( $\lambda$ ,  $\rho$  и  $c$ ), расстояние по длине стержня от тепловоспринимающей поверхности до места нахождения термопары  $x$ , а также функцию  $T(x, \tau)$ . Эта функция фиксируется в эксперименте термопарой в виде термограммы  $T(\tau)$ .

#### Калориметр «таблеточного» типа

Теоретической базой калориметра «таблеточного» типа является первый закон термодинамики [47].

Его физический принцип заключается в том, что процесс конвективного теплообмена между набегающим потоком и калориметром организуется таким образом, чтобы вся теплота, подведенная к теплоприемному элементу калориметра известной массы и геометрической формы, затрачивается на изменение его энтальпии, т.е.

$$Q = \Delta I \text{ или } Q = \bar{c} \cdot m \frac{d\bar{T}(x, \tau)}{d\tau} \Delta\tau, \quad (2.18)$$

где  $m$  – масса приемного элемента калориметра,  $\bar{c}$  – удельная теплоемкость материала теплоприемного элемента калориметра, взятая при среднемассовой температуре  $\bar{T}(\tau)$ ,  $\Delta\tau$  – время экспозиции набегающего потока на калориметр.

Выражение (2.18) легко преобразуется к виду, удобному для расчета плотности теплового потока, если выбрать соответствующую геометрическую форму теплоприемного элемента,

например такую, чтобы расходуемая на его нагревание теплота  $Q$  была передана через расчетную площадь  $F$  теплоприемного элемента. При этом важно, чтобы эта поверхность однозначно определяла объем теплоприемного элемента, т.е., чтобы в выражении (2.18) массу тела  $m$  можно было представить в виде:

$$m = \rho \cdot F \cdot \delta, \quad (2.19)$$

$\rho$  – плотность,  $F$  – площадь поверхности, воспринимающей теплоту,  $\delta$  – толщина таблетки (рис.2.7).

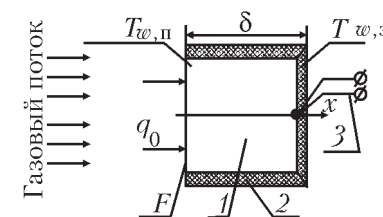


Рис.2.7. Схема калориметра «таблеточного» типа. 1 – теплоприемный элемент, 2 – теплоизоляция, 3 – термопара,  $q_0$  – плотность теплового потока,  $T_{w,п}$  и  $T_{w,з}$  – температура передней и задней поверхностей, соответственно,  $F$  – площадь поверхности, воспринимающая теплоту

Тогда, плотность теплового потока, расходуемая на нагрев теплоприемного элемента от температуры  $T_{\text{нач}}$  до температуры  $\bar{T}_{\text{таб}}$  можно представить в виде:

$$q = \frac{Q}{F \cdot \Delta\tau} = \rho \cdot c \cdot \delta \frac{(\bar{T}_{\text{таб},2} - \bar{T}_{\text{таб},1})}{\Delta\tau}, \quad (2.20)$$

где  $\bar{T}_{\text{таб}}$  – среднемассовая температура таблетки в момент времени  $\tau_2$ , а  $\bar{T}_{\text{таб},1}$  – среднемассовая температура таблетки в момент времени  $\tau_1$ , рассчитывается по известной формуле:

$$\bar{T}(\tau) = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} T_1(x, \tau) dx. \quad (2.21)$$

В свою очередь в (2.20)  $(\bar{T}_{\text{таб},2} - \bar{T}_{\text{таб},1})$  – изменение температуры таблетки в интервале времени экспозиции  $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ .

Фотографии калориметров «стержневого» и «таблеточного» типа приведены на рис.2.8.



Рис.2.8. Неохлаждаемые калориметры. «стержневой» (слева), «таблеточный» (справа)

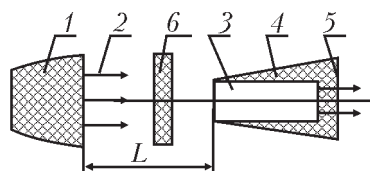


Рис.2.9. Схема расположения калориметра при определении плотности теплового потока в гетерогенном потоке.

1 – сопло, 2 – сверхзвуковой поток, 3 – калориметр, 4 – державка калориметра (теплоизолятор), 5 – термопара калориметра, 6 – штorkа

В эксперименте калориметр устанавливается на некотором расстоянии  $L$  от среза сопла в сечении гетерогенного или гомогенного потока, в котором необходимо определить плотность теплового потока  $q$  в стенку калориметра (рис.2.9).

Автоматизированная система на базе ЭВМ регистрирует сигнал термопары 5 и на дисплее ЭВМ выводится термограмма в виде зависимости  $T = f(x)$ . Данные калориметра и термограммы обрабатываются по соответствующему алгоритму [47, 71].

Значение относительной суммарной квадратичной погрешности определения тепловых потоков рассчитывается по формуле [56, 57, 59, 62]:

$$\frac{\Delta q}{q_0} = \pm \left[ \Delta \left( \frac{dT_{\kappa}}{d\tau} \right)^2 + \Delta \left( \frac{\Delta T_{\tau, \kappa}}{T_{\tau, \kappa}} \right) + \Delta \left( \frac{\Delta q_{0, \text{пот.}}}{q_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (2.25)$$

где  $q_0$  определяемая плотность теплового потока в приемный элемент калориметра,  $\Delta \left( \frac{\Delta q_{0, \text{пот.}}}{q_0} \right)$  – неучтенные потери тепла в

калориметре,  $\Delta \left( \frac{\Delta T_{\tau, \kappa}}{T_{\tau, \kappa}} \right)$  – погрешность, обусловленная термической (температурной) инерцией термопары теплоприемного

элемента калориметра,  $\Delta \left( \frac{dT_{\kappa}}{d\tau} \right)$  – погрешность обработки результатов измерений.

### 2.4.3. Определение температуры поверхности покрытия в процессе нагрева

При нанесении покрытий НТГДМ-технологией температура поверхности подложки, также как и температура частиц, формирующих покрытие, является важнейшей характеристикой, определяющей основные свойства покрытий – адгезию, когезию и пористость. В этой связи при изучении механизма формирования покрытий определение температуры поверхности является важной задачей. Кроме того, температура поверхности тонких покрытий играет определяющую роль при исследовании теплофизических и оптических свойств термостойких и жаропрочных покрытий при воздействии конвективных и лучистых тепловых потоков [53, 70, 72, 94].

В теплотехнике измерение температуры поверхности твердого тела чаще всего осуществляется методом теплового контакта датчика температуры (например, термопары) с его поверхностью. Это, прежде всего, объясняется тем, что контактный метод наиболее прост в применении, кроме того, термопары обладают довольно высокой точностью и чувствительностью к изменению температуры [61, 65, 69, 87–89].

Некоторые ограничения на применение контактных методов накладывают лишь уровень измеряемой температуры, так как термопары обладают верхним пределом измерения температур. В табл.5 приведены характеристики наиболее часто применяемых термопар [60].

Таблица 5

Характеристики наиболее часто применяемых термопар

Тип термопары	Термо-ЭДС в мВ при $t = 100^\circ\text{C}$	Верхний предел измерения в $^\circ\text{C}$		Максимально допустимая термо-ЭДС, мВ
		длительно	кратковременно	
Медь-копель	4,75	200...350	500	–
Медь-константан	4,1	350	400	27,4
Хромель-копель	6,35	600	800	49,11...66
Хромель-алюмель	4,1	1100	1300	45,16
Платина-платинородий	0,64...0,08	1480	1600	15...16
Платинплатинородий-платинплатинородий	0,456	1600	1800	11...13
Вольфрам-вольфрамений	1,34	1800	2200	26,8...27,37

При высоких уровнях температуры среды или набегающего потока ( $T_w > 2000$  К), воздействующих на покрытия, они исследуются на термостойкость в высокотемпературных газовых потоках. В этом случае широко применяются бесконтактные методы измерения температуры [66–69, 73, 88].

Известно [94], что принцип бесконтактных методов измерения температуры сильно нагретых тел, базируется на применении закона Планка. Физическая сущность методов заключается в определении энергетической яркости излучения  $B_\lambda$  тела на определенной длине волны  $\lambda$ . В таком случае, согласно закону Планка, для излучения реальных (серых) тел имеем:

$$B_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot B_{0,\lambda} = \varepsilon_\lambda \cdot c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{w,\lambda}}\right), \quad (2.26)$$

где  $B_\lambda$  и  $B_{0,\lambda}$  – монохроматические яркости излучения нагретого реального тела и черного тела, соответственно,  $T_{w,\lambda}$  – яркостная температура поверхности тела,  $\varepsilon_\lambda$  – монохроматическая степень черноты,  $c_1$  и  $c_2$  – постоянные излучения.

Величину истинной температуры поверхности  $T_w$  тела рассчитывают по формуле, используя значения яркостной температуры  $T_{w,\lambda}$ , определенную из (2.26). Имеем:

$$T_w^{-1} = T_{w,\lambda}^{-1} + \frac{\lambda}{c_2} \ln \varepsilon_\lambda. \quad (2.27)$$

При этом, следует иметь ввиду, что формула (2.26) справедлива при условии

$$\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{w,\lambda}} \gg 1,$$

то есть при  $T_w < 3000$  К и  $\lambda < 1$  мкм.

На рис 2.10 приведена структурная схема измерения температуры покрытий (материалов) на экспериментальном стенде.

Описанный измерительный комплекс позволяет проводить измерение и регистрацию яркостной температуры поверхности образца материала как при стационарных, так и нестационарных режимах работы газодинамического стенда. Измерительный комплекс согласован с системой автоматизированной обработки информации на [16].

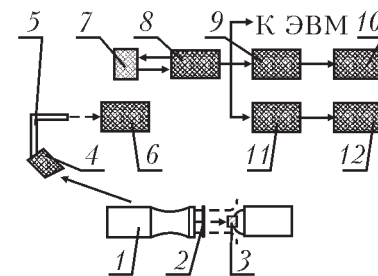


Рис 2.10. Блок – схема системы измерения температуры покрытия:  
1 – генератор сверхзвукового потока плазматрона, 2 – штормка;  
3 – образец с покрытием, 4 – оптический приемник, 5 – волоконнооптический световод, 6 – монохроматор; 7 – фотоэлектрический приемник,  
8 – электронный осциллограф, 9 – аналого-цифровой преобразователь,  
10 – принтер, 11 – магазин сопротивлений, 12 – светолучевой осциллограф

Типичная осциллограмма регистрации разных уровней температуры поверхности покрытий во времени  $T_w$  ( $\tau$ ) приведена на рис.2.11

Полученная таким образом осциллограмма обрабатывается, и далее, используя выражение (2.27), определяется истинное значение температуры  $T_w$  при известном  $\varepsilon_\lambda$  [88].

Оценка погрешности измерения температуры проведена, исходя из метрологических требований для расчета погрешностей [59, 62]. Среднеквадратичная погрешность определения  $T_w$  запишется в виде

$$\overline{\sigma}(\Delta T_w) = \pm (\Delta T_{гр}^2 + \Delta T_{обр}^2 + \Delta T_\lambda^2 + \Delta T_\varepsilon^2 + \Delta T_A^2)^{1/2}, \quad (2.28)$$

где  $\Delta T_{гр}$  – погрешность градуировки системы измерения,  $\Delta T_{обр}$  – погрешность обработки осциллограммы,  $\Delta T_\lambda$  – погрешность определения длины волны монохроматора (пирометра),  $\Delta T_\varepsilon$  – погрешность определения степени черноты  $\varepsilon_\lambda$  поверхности,  $\Delta T_A$  – погрешность пирометрического ослабления яркости излучения нейтральным фильтром.

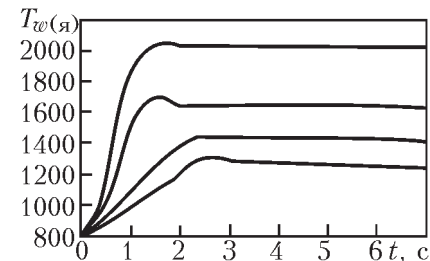


Рис.2.11. Типичная осциллограмма регистрации температуры поверхности покрытий

#### 2.4.4. Определение степени черноты покрытия

Разработан экспериментальный метод определения степени черноты покрытия [141]. Метод базируется на использовании закона лучистого теплообмена Стефана-Больцмана между двумя поверхностями [94].

$$Q_{\text{луч}} = \varepsilon_{\text{пр}} \cdot c_0 \cdot F_1 \left[ \left( \frac{T_{w,1}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{w,2}}{100} \right)^4 \right], \quad (2.29)$$

где  $\varepsilon_{\text{пр}}$  – приведенный коэффициент черноты, равный:

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{F_1}{F_2} \left( \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)}, \quad (2.30)$$

где  $F_1$  – площадь поверхности излучающего тела 1 (см. рис.2.12) с температурой  $T_{w,1}$  и степенью черноты  $\varepsilon_1$ ,  $F_2$  – площадь поверхности тела 2, воспринимающего лучистый тепловой поток, с температурой  $T_{w,2}$  и степенью черноты  $\varepsilon_2$ ,  $c_0$  – коэффициент излучения абсолютно черного тела.

Таким образом, используя (2.29) и (2.30) просто определяется  $\varepsilon_{\text{пр}}$  при известных значениях  $\varepsilon_2$ ,  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $Q_{\text{луч}}$ ,  $T_{w,1}$  и  $T_{w,2}$ . Для решения этой задачи необходимо было разработать установку, на которой с помощью измерительных систем можно определить указанные выше параметры. Схема установки представлена на рис 2.12.

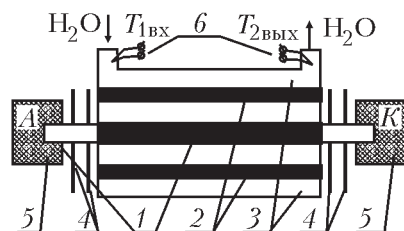


Рис.2.12. Схема установки для определения коэффициента черноты покрытия  $\varepsilon_{\text{покр}}$ .

- 1 – исследуемый образец с покрытием, 2 – стенка черного тела,  
 3 – водяной калориметр, 4 – экраны для блокировки излучения,  
 5 – электроды источника питания, 6 – термопары водяного калориметра,  
 А – анод, К – катод,  $T_{1\text{вх}}$  – температура воды на входе в калориметр,  $T_{2\text{вых}}$  – температура воды на выходе из калориметра,  $T_{w,1}$  – температура поверхности исследуемого образца,  $T_{w,2}$  – средняя температура поверхности черного тела

Изложенный выше метод можно упростить, если излучающее тело 1 – исследуемый образец покрытия, поместить внутри черного тела 2. В этом случае выражение (2.30) упрощается и принимает вид:

$$\varepsilon_{\text{пр}} = \varepsilon_1. \quad (2.31)$$

С использованием (2.31), выражение (2.31) принимает вид:

$$Q_{\text{луч}} = \varepsilon_1 \cdot c_0 \cdot F_1 \left[ \left( \frac{T_{w,1}}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{w,2}}{100} \right)^4 \right]. \quad (2.32)$$

Центральное тело (исследуемый образец) 1 выполнено в виде тонкостенной трубки из жаропрочного материала, например тантала, циркония, ниобия и др. На боковую поверхность трубки НТГДМ-технологией наносится термостойкое покрытие, степень черноты  $\varepsilon_w$ , которого необходимо определить.

Образец 1 помещается на оси водяного калориметра 2, внутренняя поверхность которого имеет степень черноты  $\varepsilon_w \approx 1$ . Исследуемый образец 1 подсоединяется к электродам 5 источника электропитания. Торцы водяного калориметра 2 закрываются экранами 4, имеющими зеркальную отражательную поверхность. Для получения  $\varepsilon_w \approx 1$  внутренняя стенка водяного калориметра 2 покрывается тонким слоем сажи полиметилметакрилата. Такой слой толщиной 0,2...0,3 мм обладает степенью черноты  $\varepsilon_w = 0,99$ . Термопары 6 предназначены для измерения температуры воды на входе и выходе из водяного калориметра.

Описанное устройство помещается в вакуумную камеру с вакуумом ( $P_{\text{вак}} < 10^{-3}$  мм Hg) и оснащается измерительными приборами.

#### Алгоритм проведения эксперимента

1. На электроды 5 подается напряжение  $U_0$  от источника электропитания. В течение некоторого времени  $\tau_1$  установка прогревается и выходит на установившийся (стационарный) режим. Выход на стационарный режим установки определяется постоянным во времени уровнем температур воды на входе и выходе водяного калориметра 2.

2. Определяется электрическая мощность, затраченная на нагревание исследуемого образца, которая равна:  $Q_{\text{эл}} = I \cdot U$ . Исходя из баланса тепловых потоков, ясно, что на стационарном режиме определенная электрическая мощность  $Q$  равна лучистому тепловому потоку, излучаемому боковой поверхностью исследуемого образца 1.

3. Далее осуществляется определение температуры поверхности исследуемого образца 1 следующим образом. Известно, что удельное электрическое сопротивление металлов  $\rho_{\text{ме}}$  зависит от температуры. Такая качественная зависимость приведена на рис.2.13.

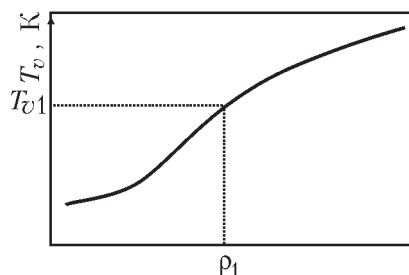


Рис.2.13. Типичная зависимость температурного сопротивления металлов от температуры

Таким образом, если для металла, из которого выполнен образец 1 (например, Nb), известна зависимость  $\rho_{\text{ме}} = f(T)$  то, используя эту зависимость для данного режима эксперимента, легко определить  $T_{w,\text{обр}}$  исследуемого образца, т.е. термостойкого покрытия. Такое утверждение верно, т.к. толщина покрытия невелика – 20...30 мкм, т.е. температуры металла и покрытия одинаковые.

4. Температура внутренней поверхности водяного калориметра  $T_{w,2}$  определяется по результатам измерения температуры воды на входе и выходе калориметра.

Предложенный алгоритм использовался для определения зависимости степени черноты термостойкого покрытия NiAl, нанесенного на подложку из ниобия, от температуры поверхности, т.е.  $\varepsilon_{\text{NiAl}} = f(T_{w,\text{обр}})$ . Результаты исследований приведены в табл.6.

Таблица 6

Результаты исследований по определению интегральной степени черноты термостойких покрытий из Ni Al

$T_w, \text{K}$	1100	1200	1300	1400	1500	1600
$\rho_{\text{Nb}} \cdot 10^8$	Ом · м <sup>2</sup> /м	46	49	52	54,5	57
$\varepsilon_w$	0,66	0,66	0,66	0,66	0,65	0,65

### 2.3.5. Испытание термостойких покрытий в высокотемпературных потоках

Методика проведения огневых испытаний термостойких покрытий в высокотемпературных потоках однозначно определяется назначением исследуемого покрытия, а также целью проводимых испытаний. В ряде случаев ставятся эксперименты, целью которых является определение конкретных характеристик покрытия таких, как проникаемость, стойкость к «термическому удару», термостойкость и др.

Таким образом, от того, какие характеристики покрытия необходимо исследовать в эксперименте, зависит форма образца и его расположение в потоке.

Для проведения испытаний термостойкости покрытий в высокотемпературном потоке была создана экспериментальная установка на базе генератора плазмы с дуговым разрядом, стабилизированным вихрем воды. На установке воспроизводятся примерно такие рабочие условия для покрытий, какие реализуются в камерах сгорания криогенных кислородно-водородных ЖРД. Схема установки приведена на рис.2.14. При этом, в зависимости от задач эксперимента, использовались различные модели. Например, конусная державка для образца цилиндрической формы, плоские модели установленные перпендикулярно оси потока (рис.2.14а) или под углом атаки к потоку (рис.2.14б).

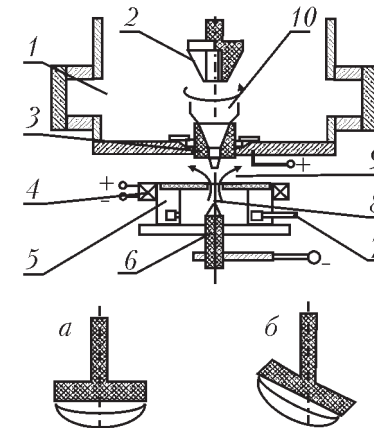


Рис 2.14. Схема экспериментальной установки и типы исследуемых моделей.  
1 – рабочая камера с плазмотроном, 2 – модель с цилиндрическим образцом, 3 – сопло-анод, 4 – магнитная катушка, 5 – корпус плазмотрона; 6 – катод, 7 – подача воды, 8 – электрическая дуга, 9 – вихревой слив воды, 10 – высокотемпературный газовый поток, а и б – плоские модели

Схемы конструкции охлаждаемых моделей приведены на рис.2.15 и рис.2.16. Основная особенность данных моделей заключается в том, что они могут охлаждаться либо водой, либо криогенной жидкостью, например, жидким азотом. Эта

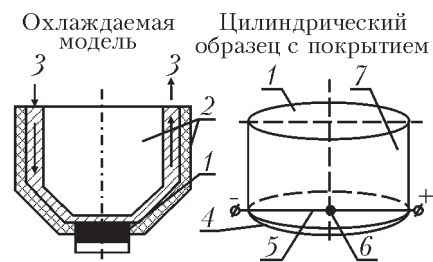


Рис.2.15 Схемы цилиндрической охлаждаемой модели:  
Охлаждаемая модель. Цилиндрический образец с покрытием.

1 – цилиндрический образец с покрытием, 2 – корпус охлаждаемой модели,  
3 – охладитель, 4 – термостойкое покрытие, 5 – термопара,  
6 – королек термопары, 7 – корпус образца

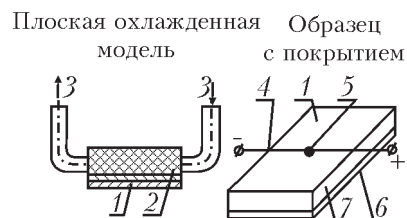


Рис.2.16. Схема плоской охлаждаемой модели:

Плоская охлаждаемая модель. Образец с покрытием.  
1 – образец с покрытием, 2 – корпус охлаждаемой модели,  
3 – охладитель, 4 – термопара, 5 – королек термопары,  
6 – термостойкое покрытие, 7 – подложка для покрытия

особенность позволяет в процессе эксперимента воспроизвести не только реальное тепловое и химическое воздействие, но и реализовать необходимые градиенты температуры по толщине покрытия, то есть достигнуть соответствия натурным условиям эксплуатации покрытий в криогенных ЖРД.

Методика огневых испытаний включает также методику определения температуры поверхности покрытия при его нагреве в кислородно-водородном потоке. Методика предусматривает измерение температуры двух поверхностей образца: наружной поверхности (покрытия), омываемой высокотемпературным потоком и внутренней, противоположной поверхности.

Температура внутренней поверхности измеряется, как правило, с помощью хромель-алюмелевой термопары.

Температура наружной поверхности может определяться двумя методами:

1. Методом электронно-оптической пирометрии с регистрацией показаний пирометра либо на осциллографе, либо на дисплее ЭВМ.

2. Расчетным методом с использованием данных по измерению температуры задней поверхности образца и измерению теплового потока с помощью калориметра. Расчет производится с использованием соотношения:

$$q_w = \frac{T_{w1} - T_{w2}}{\delta_1 / \lambda_1 - \delta_2 / \lambda_2}, \quad (2.33)$$

где  $q_w$  – плотность теплового потока, которая измерена при калориметрировании газового потока,  $T_{w1}$  – искомая температура, температура наружной поверхности покрытия,  $T_{w2}$  – температура внутренней поверхности образца,  $\delta_1, \delta_2$  – толщина покрытия и толщина образца без покрытия, соответственно,  $\lambda_1, \lambda_2$  – коэффициенты теплопроводности материалов покрытия и образца, соответственно.

В качестве дублирующего метода определения температуры наружной поверхности используется термопара, королек (спай) которой «зачеканен» на внешней поверхности модели с выводом проводников термопары наружу через сквозное отверстие в стенке образца. Результаты испытаний термостойких покрытий с использованием дублирующего метода приведены в последующих разделах.



## Глава 3

### Математическая модель течения неизоэтермической гетерогенной смеси при наличии межфазного теплообмена

При формировании защитных покрытий газодинамическими методами, например, с применением, НТГДМ-технологии, высокое качество покрытий обеспечивается скоростью частиц твердой фазы  $V_p$ , а также такими параметрами, как температура частиц  $T_p$  и температура подложки  $T_{подл}$  в момент удара частицы о подложку. При этом под температурой подложки подразумевается не среднemasсовая температура обрабатываемой металлоконструкции (подложки), а локальная температура в зоне удара, которая реализуется в процессе диссипации кинетической энергии сверхзвукового гетерогенного потока. Определение указанных выше параметров является необходимым условием как при постановке научных исследований, так и в инженерной практике, в процессе крупносерийного производства. Сегодня разработаны методы и средства экспериментального определения параметров гетерогенных потоков, например, с использованием сложного наукоемкого оборудования – доплеровских измерителей скорости, температуры и концентрации (см. раздел 2). Однако применение в производстве дорогого оборудования для диагностики параметров в зоне контакта частицы и подложки не всегда возможно. Поэтому в настоящее время в технологическом процессе формирования покрытий широко используются расчетные методы с применением ЭВМ.

Понятно, что уровни указанных параметров, в принципе, формируются на специальном стенде, на всей длине его газодинамического тракта, который начинается от дозатора порошка и завершается главным элементом – сверхзвуковым соплом Лаваля [14]. В последнем, гетерогенный поток ускоряется до потребных скоростей – газовая фаза до скорости  $u_{газ}$ , твердая (частицы), до скорости  $V_p$ .

Как известно, на всей длине сопла течение гетерогенной смеси высокоградиентное, поскольку плотность, скорость и

температура газа и скорость и температура частиц значительно изменяются вдоль канала [91].

Таким образом, исследование процесса формирования покрытий газодинамическими методами сопрягается с решением как газодинамической задачи, так и задачи межфазного теплообмена при течении неизоэтермической гетерогенной смеси в каналах газодинамического тракта стенда.

#### 3.1. Общая математическая модель одномерного течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена

При постановке задачи под термином «гетерогенная смесь» понималась двухфазная, газопорошковая смесь: газ-носитель + частицы. В такой смеси соотношение массовых концентраций фаз изменялось в пределах: массовая концентрация частиц до 10%, массовая концентрация газовой фазы более 90%. При этом предполагалось, что полидисперсность частиц порошка может варьироваться в пределах 2...20 мкм (субмикронный диапазон).

При такой массовой концентрации фаз течение газа в ускорителе подчиняется основным положениям механики сплошной среды, а субмикронные частицы перемещаются в ускорителе по струйкам тока газового потока [91].

Кроме того, при разработке математической модели принималось, что течение газовой фазы в ускорителе одномерное, невязкое, изоэтропическое. Для такого течения размеры ускорителя и распределение скорости по его длине описываются уравнениями термо – и газодинамики для идеального газа в виде [91]:

– уравнение неразрывности газового потока для критического сечения площадью  $F_{кр}$ :

$$m_{газ} = \frac{P_0}{\sqrt{T_0}} F_{кр} \sqrt{\frac{k}{R}} \left( \frac{2}{k+1} \right)^{\frac{(k+1)}{2(k-1)}}; \quad (3.1)$$

– уравнение корреляции площади сечений сопла  $F(x)$  и скорости потока  $M(x)$  по оси  $x$  сопла:

$$\frac{F(x)}{F_{кр}} = \frac{1}{M(x)} \left\{ \left( \frac{2}{k+1} \right) \left( 1 + \frac{k-1}{2} [M(x)]^2 \right) \right\}^{\frac{k+1}{2(k-1)}}. \quad (3.2)$$

При расчете одномерного течения гетерогенной смеси в ускорителе с учетом вязкости газа-носителя использовалась математическая модель, составленная на базе уравнений Навье-Стокса. Уравнение для одномерного стационарного течения каждой из фаз при следующих допущениях:

- фазы гетерогенной смеси локально однородные;
- межфазовые превращения отсутствуют;
- взаимодействие между частицами отсутствует;
- отсутствует дробление частиц или их коагуляция;
- на частицу действует только сила аэродинамического сопротивления газовой фазы.

В такой постановке уравнения сохранения для течения каждой  $i$ -ой фазы с массовой концентрацией  $c_i$  могут быть представлены в виде [91]:

- уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial(c_i \cdot \rho_i \cdot u_i)}{\partial x} = 0; \quad (3.3)$$

- уравнение движения:

$$c_i \rho_i u_i \frac{du_i}{dx} = -\frac{d(c_i p)}{dx} + R_{i, \text{аэр}}, \quad (3.4)$$

где для газовой фазы  $u_i \equiv u(x)$ , для твердой фазы  $u_i \equiv V_p(x)$ ,  $R_{i, \text{аэр}}$  – сила аэродинамического сопротивления межфазного взаимодействия, описывается соотношением вида:

$$R_{i, \text{аэр}} = C_{\text{аэр}} \cdot \frac{\rho_i(x)_{\text{газ}} [u(x) - V_p(x)]^2}{2} \cdot f_{\text{мид}} \cdot n, \quad (3.5)$$

где  $\rho_i(x)_{\text{газ}}$  – изменение плотности газа по длине ускорителя;  $f_{\text{мид}}$  – площадь миделева сечения частицы;  $n$  – число частиц в единице объема:

$$n = \frac{6c_i}{d_p^3},$$

где  $d_p$  – диаметр частицы;  $u(x)$  – изменение скорости газовой фазы вдоль сопла;  $V_p(x)$  – изменение скорости твердой фазы вдоль сопла;  $C_{\text{аэр}}$  – коэффициент аэродинамического сопротивления сферы субмикронного диапазона, рассчитывается по соотношениям, предложенным в работе [94]

- уравнение энергии:

$$c_i \cdot \rho_i \cdot u_i \frac{d}{dx} \left( \frac{u_i^2}{2} \right) = -\frac{\partial(c_i \cdot p \cdot u_i)}{\partial x} + Q_{i \text{ кон}}, \quad (3.6)$$

где для газовой фазы  $u_i = u_{\text{газ}}$ , а для твердой фазы  $u_i = V_p$ .  $Q_{i \text{ кон}}$  – тепловой поток межфазного конвективного теплообмена в единице объема гетерогенной смеси, т.е.  $Q_{i \text{ кон}} = Q_{\text{кон}} \cdot$  – представляется уравнением конвективного теплообмена Ньютона в виде:

$$Q_{\text{кон}} = \alpha(x) [T(x)_{\text{газ}} - T(x)_p] \cdot f_p \cdot n, \quad (3.7)$$

где  $\alpha(x)$  – изменение среднего коэффициента теплоотдачи между газовой и твердой фазами вдоль сопла,  $T(x)_{\text{газ}}$  и  $T(x)_p$  – изменение температуры газа и частицы вдоль сопла, соответственно,  $f_p$  – площадь боковой поверхности частицы  $f_p = \pi d_p^2$ , как и ранее  $n = \frac{6c_i}{d_p^3}$ .

Записанная система уравнений решается на ЭВМ методом итераций для соответствующих граничных условий.

### 3.2. Упрощенный алгоритм расчета течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена

Как видно, записанная выше общая математическая модель одномерного течения гетерогенной смеси в каналах представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных. Решение такой системы осуществляется на ЭВМ численными методами с применением специальных программ расчета. При этом, в зависимости от режима течения (ламинарный или турбулентный) используются различные математические модели [91, 94]. Например, применение « $k - \varepsilon$ » модели позволяет рассчитывать турбулентные гетерогенные течения [93].

Использование в инженерной практике таких математических моделей и специальных программ для их решения не всегда удобно, поскольку в этом случае требуется специальная математическая подготовка инженеров. Поэтому сегодня все еще остается актуальной задача решения подобных задач с

применением экспресс алгоритмов, базирующихся на применении тривиальных программ и их численного расчета.

В данной работе предложен такой упрощенный алгоритм расчета течения гетерогенной смеси в каналах при наличии межфазного теплообмена.

Предлагаемый упрощенный алгоритм расчета течения базируется на использовании интегральных соотношений второго закона механики Ньютона. В самой простой постановке задачи, эти соотношения правомерно использовать в том случае, когда сила, действующая на тело массой  $m$ , будет оставаться постоянной в течение всего времени (экспозиции) воздействия  $\tau$ .

В анализируемом нами случае телом является частица, масса которой  $m_p$ . Сила, действующая на частицу, по своей природе является аэродинамической силой  $R_{аэп.}$ , которая возникает в результате взаимодействия частицы с высокоскоростным потоком газа-носителя.

Понятно, что в газодинамическом тракте стенда, в силу его функциональных особенностей,  $R_{аэп.}$  (3.5) не будет оставаться постоянной. Поэтому для выполнения указанного выше условия всю длину газодинамического тракта стенда разбивают на  $n_i$  элементарных участков длиной  $L_i$ , на каждом из которых аэродинамическая сила  $R_{аэп. i}$  будет постоянной величиной. На этой концепции построена разработка упрощенного алгоритма расчета газодинамической задачи гетерогенного течения. Конечным результатом расчета с использованием данного алгоритма должно являться изменение скорости газовой фазы  $u_{газ.}(x)$  и скорости частиц  $V_p(x)$  на длине каждого из рассчитываемых элементов конструкции газодинамического тракта стенда.

### 3.2.1. Особенности движения частиц в до- и сверхзвуковых потоках газа-носителя

Будем считать, что частица, инжектируемая в дозвуковой или сверхзвуковой поток газа-носителя, ускоряется только под действием силы аэродинамического сопротивления  $R_{аэп.}$  Как отмечалось, эта сила представляется соотношением (3.5).

Таким образом, расчет кинематики частицы подразумевает:

– расчет ускорения частицы  $a_{p, i}$  на каждом  $i$ -ом участке элемента сопла  $L_i$ ;

– расчет времени пролета  $\tau_i$  частицей расчетного  $i$ -го участка  $L_i$ ;

– расчет скорости частицы  $V_{p, i}$  в конце каждого  $i$ -го участка длиной  $L_i$ .

**Алгоритм расчета ускорения** частицы  $a_{p, i}$  производится с использованием 2-го закона механики Ньютона в виде:

$$a_{p, i} = \frac{R_{аэп.}}{m_p}, \quad (3.8)$$

где  $R_{аэп.}$  аэродинамическая сила, действующая на частицу на длине расчетного участка  $L_i$ , определяется по формуле (3.5). Масса частицы  $m_p$  для сферических частиц равна:

$$m_p = \frac{4}{3} \pi r_p^3 \cdot \rho_p, \text{ где } \rho_p \text{ – плотность материала частицы.}$$

**Алгоритм расчета времени**  $\tau_i$  пролета расчетного участка длиной  $L_i$  ускоряющейся частицей осуществляется с использованием формулы для равноускоренного движения:

$$L_i = V_{p, i-1} \cdot \tau_i + \frac{a_{p, i} \cdot \tau_i^2}{2}, \quad (3.9)$$

где  $V_{p, i-1}$  – скорость частицы на входе в расчетный участок.

**Алгоритм расчета скорости**  $V_{p, i}$  ускоряющейся частицы в конце расчетного участка осуществляется по формуле:

$$V_{p, i} = V_{p, i-1} + a_p \tau_i. \quad (3.10)$$

Расчет повторяется для каждого  $i$ -го расчетного участка газодинамического тракта. Следует при этом помнить, что если на длине расчетного участка движение частицы равнозамедленное (например, в диффузоре), в формулах (3.9) и (3.10) ускорение отрицательное.

### 3.2.2. Алгоритм расчета межфазного теплообмена в гетерогенном потоке [130]

Решение задачи теплообмена между газовой и твердой фазой в гетерогенном потоке сводится к нахождению температуры частиц  $T_{\pm ac.}$  перед формированием покрытия, т.е. в момент взаимодействия частицы с подложкой. Определение температуры частицы экспериментальными методами вызывает

значительные трудности, поэтому в инженерной практике широко применяются расчетные методы.

Алгоритм расчета теплообмена в движущейся неизотермической гетерогенной среде строится на базе постулата первого закона термодинамики, записанного для твердого термодинамического рабочего тела (частицы) при отсутствии объемных источников или стоков теплоты. Согласно этому постулату теплота, подведенная к телу через его боковую поверхность, расходуется на изменение энтальпии частицы.

Как отмечалось, в НТГДМ-технологии частицы, из которых формируются покрытия, не претерпевают фазовых переходов. Уравнение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид:

$$q_{\text{кон.},i} \cdot F_{\text{бок.р}} \cdot \tau_i = m_p \int_{T_{p,i-1}}^{T_{p,i}} c_p \cdot dT, \quad (3.11)$$

где  $q_{\text{кон.},i}$  – конвективный тепловой поток, на единицу боковой поверхности частицы  $F_{\text{бок.р}}$  массой  $m_p$  за время  $\tau_i$  пролета частицей  $i$ -го расчетного участка длиной  $L_i$ . Согласно закону конвективного теплообмена Ньютона  $q_{\text{кон.},i}$  представляется в виде:

$$q_{\text{кон.},i} = \alpha_i \cdot (T_{\text{газ.},i} - \bar{T}_{p,i}), \quad (3.12)$$

где  $T_{\text{газ.},i}$  – температура газа-носителя на длине расчетного  $i$ -го участка длиной  $L_i$ ,  $\bar{T}_{p,i}$  – средняя температура частицы на длине  $i$ -го участка,  $\bar{T}_{p,i} = \frac{T_{p,i} + T_{p,i-1}}{2}$ ,  $\alpha_i$  – коэффициент теплоотдачи на расчетном  $i$ -ом участке,  $c_{p,i}$  – удельная теплоемкость материала частицы при средней температуре  $\bar{T}_{p,i}$ .

С учетом указанного, уравнение (3.11) принимает вид:

$$\alpha_i (T_{\text{газ.},i} - \bar{T}_{p,i}) F_{\text{бок.р}} \cdot \tau_i = m_p \cdot c_{p,i} (\bar{T}_{p,i} - \bar{T}_{p,i-1}). \quad (3.13)$$

Из теории конвективного теплообмена [95] известно, что коэффициент теплоотдачи между газовой и твердой фазой  $\alpha_i$  можно определить из соотношения критерия Нуссельта, т.е.:

$$\alpha_i = \frac{\text{Nu}_{\text{газ.},i} \cdot \lambda_{\text{газ.},i}}{d_{\text{зас.}}} \quad (3.14)$$

В свою очередь, критерий  $\text{Nu}_{\text{газ.},i}$  представляется критериальным соотношением типа [92]:

$$\text{Nu}_{w,\text{газ.},i} = 2 + 0,03 \text{Re}_{w,i}^{0,54} \text{Pr}_{w,i}^{0,33} + 0,35 \text{Re}_{w,i}^{0,58} \text{Pr}_{w,i}^{0,356}, \quad (3.15)$$

где индекс «w» означает, что для данного критерия определяющей температурой является температура частицы на расчетном  $i$ -ом участке.

Критерий Рейнольдса:

$$\text{Re}_{w,i} = \rho_{\text{газ.},w,i} (u_{\text{газ.},i} - V_{p,i}) d_p \mu_{\text{газ.},w,i},$$

здесь  $d_p$  – диаметр частицы.

Критерий Нуссельта:

$$\text{Nu}_{w,i} = \frac{\alpha_i \cdot d_p}{\lambda_{i,\text{газ.}}},$$

Критерий Прандтля:

$$\text{Pr}_{w,i} = \frac{\nu_{w,i}}{a_{w,i}}.$$

В критериальных соотношениях все параметры общепринятые.

Из (3.13) следует:

$$\bar{T}_{\text{зас.},i} = \frac{\alpha_i T_{\text{газ.},i} \cdot F_{\text{бок.р}} \cdot \tau_i + m_p \cdot c_{p,i} \cdot \bar{T}_{p,i-1}}{\alpha_i \cdot F_{\text{бок.р}} \cdot \tau_i + m_p \cdot c_{p,i}}, \quad (3.16)$$

где  $\bar{T}_{p,i-1}$  – температура частицы на предыдущем расчетном участке,  $\tau_i$  – время пролета частицей расчетного участка, рассчитывается с использованием соотношения (3.9).

Поскольку в выражении (3.16) все параметры зависят от искомой температуры поверхности, то расчет  $\bar{T}_{p,i}$  проводится методом последовательных приближений.

Результаты расчета с использованием общей и предложенной математическими моделями изменения скорости газа-носителя  $u_{\text{газ.}}$ , а также  $V_p$  и температуры  $T_p$  твердой фазы по длине ускорителя. Род газовой фазы (газ-носитель) – воздух, твердая фаза – частицы  $\text{Al} d = 40$  мкм. Форма ускорителя – коническое сопло Лавалля. Результаты расчетов приведены на рис.3.1.

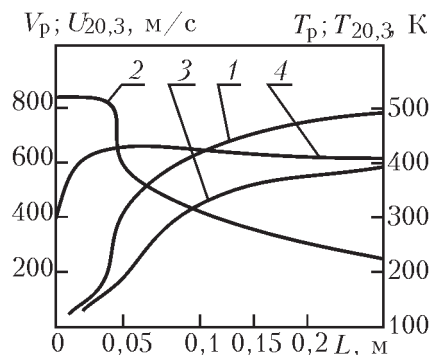


Рис.3.1. Сравнение данных расчета изменения скорости  $u_{\text{газ}}$  и температуры  $T_{\text{газ}}$  газового потока, а так же скорости  $V_p$  и температуры  $T_p$  частицы из Al  $d_p = 40$  мкм по длине ускорителя:  
1 – скорость газовой фазы – общая математическая модель,  
2 – температура газовой фазы, 3 – скорость частицы из Al – общая математическая модель, 4 – температура частицы из Al – общая математическая модель

Из приведенных данных следует, что максимальный темп нагрева частицы реализуется в докритической части сопла, т.е. в области максимальной температуры и плотности газа. Кроме того на интенсивность нагрева частицы в докритической части сопла сильное влияние оказывает то, что частицы находятся в ней достаточно долго, вследствие малой относительной скорости газовой фазы  $u_{\text{газ}}$  и твердой  $V_p$  фаз, т.е. вследствие больших значений чисел Рейнольдса.

На рис.3.2 приведены результаты расчета по упрощенной математической модели газовой динамики и межфазного теплообмена для частиц мелкого порошка. Из приведенных данных следует, что на уровень температуры частиц род материала оказывает влияние в меньшей степени, чем размер частиц.

Видно, что температуры частиц из меди диаметрами  $d = 40$  мкм и  $d = 20$  мкм отличаются более чем на 100 градусов (температура частиц меньшего размера).

При сравнении температур частиц разного рода материалов, но с одинаковыми диаметрами на рис.3.1 и 3.2, видно, что температуры частицы разнятся лишь на 20...30 градусов.

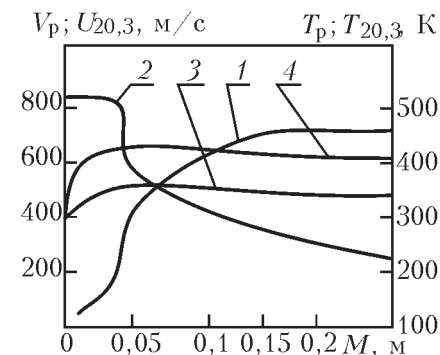


Рис.3.2. Изменение скорости и температуры газовой ( $u_{\text{газ}}$ ,  $T_{\text{газ}}$ ) и твердой фаз ( $V_p$ ,  $T_p$ ) по длине ускорителя:  
1 – скорость газовой фазы, 2 – температура газовой фазы,  
3 – температура частицы из Cu  $d = 20$  мкм,  
4 – температура частицы из Cu  $d = 40$  мкм

### 3.3. Течения гетерогенной смеси в микросоплах с большим удлинением

Из большого количества задач, которые приходится решать при формировании защитных покрытий высокоскоростными гетерогенными потоками [107], в том числе и НТГДМ – технологией, следует выделить две проблемные, играющие определяющую роль в получении покрытий высокого качества. Таковыми являются:

- формирование течения гетерогенной смеси в микросоплах с большим удлинением;
- взаимодействие высокоскоростной частицы порошка субмикронного диаметра с твердой поверхностью.

Решение первой из указанных задач связано, главным образом, с динамикой ускорения твердой фазы – частиц, формирующих покрытие. Этот процесс реализуется в потоке вязкого газа, истекающего с ускорением в специальных профилированных по законам газовой динамики каналах – сопловых насадках или ускорителях. Задача усложняется тем, что для получения потребной скорости частиц на выходе из канала, сопловые насадки должны снабжаться не только расчетным профилем, но и должны иметь удлиненную форму. Это связано, прежде всего, с тем, что скорость частиц (длина канала) определяет важнейшие технико-экономические показатели

технологического процесса нанесения покрытий, такие как качество покрытия, производительность, коэффициент использования порошка, и т.д.

Как известно из газовой динамики, вязкое течение газа в каналах сопровождается образованием нарастающего по толщине пограничного слоя. Этот процесс деформирует поле скоростей как поперек, так и по длине канала, что в случае течения в нем гетерогенной смеси оказывает заметное влияние на кинематику частиц. Поэтому разработка методики проектирования ускоряющих каналов с целью получения двухфазных потоков с оптимальными параметрами является актуальной.

Решение второй из указанных проблемных задач прямо связано с взаимодействием высокоскоростных частиц малого размера с твердой поверхностью. Из механики твердого тела известно, что ударное приложение нагрузки вызывает в твердом теле образование ударных волн, их интерференцию и другие процессы. В этом случае в местах локализации волн реализуются процессы упругой и пластической деформации, адиабатическое преобразование механической энергии в теплоту, ее диссипация, динамическая диффузия, а также возможные фазовые и структурные изменения. В итоге, весь этот комплекс процессов формирует многопараметрическую задачу, решение которой позволит создать оптимальную технологию формирования высококачественных покрытий, обладающих целенаправленными функциональными свойствами.

Как отмечалось, важнейшим элементом технологических установок для нанесения покрытий является профилированный канал, в котором происходит ускорение гетерогенного потока. В реальных установках применяются удлиненные ускоряющие каналы (сопла Лавалья) конической или плоской прямоугольной формы с малыми углами раскрытия сверхзвуковой части. В связи с малыми площадями критических сечений ( $d_{кр} = 1...5$  мм) относительное удлинение таких каналов может изменяться в широких пределах ( $L / d_{кр} = 50...200$ ).

Основная особенность течений вязких газов в соплах удлиненных форм заключается в том, что образовавшийся на поверхности стенок канала пограничный слой существенно уменьшает фактическое проходное сечение сопла по сравнению с расчетным, технологическим сечением. Это снижает массовый

секундный расход потока, т.е. его скорость. Если при проектировании таких каналов не учитывать этот эффект, то пограничный слой смыкается внутри сопла и далее, вниз по потоку, возникает установившееся турбулентное течение, подобное тому, которое реализуется на основном участке гладкой цилиндрической трубы. Как известно, такое течение сопровождается интенсивной диссипацией энергии потока.

При течении гетерогенных смесей в ускорителях таких форм из-за малости размеров частиц (субмикронный диапазон) их движение вдоль каналов можно считать прямолинейным. Возникающая турбулизация потока, в силу указанных выше причин, изменяет как характер движения частиц, так и закон распределения скорости частиц по поперечному сечению потока. Эффект диссипации энергии заметно уменьшает скорость частиц по сравнению с расчетной. Экспериментально установлено, что скорость частиц в двухфазных потоках, измеренная лазерным измерителем скорости, может существенно (до 50%) отличаться от значений, рассчитанных по теории адиабатических гетерогенных течений. Вот почему появилась необходимость оценки влияния пограничного слоя на динамику течения гетерогенной смеси в каналах удлиненной формы.

При проведении такого анализа принимался ряд допущений. Например, вследствие малости размеров частиц перепад температуры в их объеме не учитывался. Последнее, близко к реальным условиям, поскольку по оценкам величина критерия Био изменяется в пределах  $Bi = 10^{-3}...10^{-4}$  [94].

Кроме того, считалось, что вязкостные эффекты, которые, в общем, зависят от температуры поверхности, в связи с низкими уровнями величин температуры частиц не оказывают существенного влияния на аэродинамическое сопротивление частицы. Это позволило при анализе в рамках приближенной модели межфазного взаимодействия частицы и газового потока, рассматривать динамическую и тепловую задачи, как две независимые.

В такой постановке алгоритм расчета параметров потока вязкого газа был составлен на базе использования классической модели плоского пограничного слоя [94, 95]. При этом динамическая задача представлялась системой интегро-дифференциальных уравнений импульса и толщины вытеснения в виде:

$$\frac{d\delta^{**}}{dx} = \frac{\tau_w}{\rho_\infty \cdot u_{\infty, \text{газ}}^2}. \quad (3.17)$$

По рекомендациям [90, 94], где показано, что число Маха набегающего потока  $M_\infty$ , а также температурный фактор  $T_w / T_{\text{газ}}$  и число Рейнольдса  $Re_w$  слабо влияют на форму профиля скоростей по толщине пограничного слоя, было принято, что:

$$\frac{u(y)}{u_\infty} = \left(\frac{y}{\delta}\right)^{\frac{1}{7}}. \quad (3.18)$$

В таком случае, связь между интегральными характеристиками пограничного слоя определялась в виде:

$$\frac{\delta^{**}}{\delta} = 1 - \frac{\delta^*}{\delta} - n \int_0^1 \frac{z^{n+1} dz}{\left(1 + \frac{k-1}{2} M_\infty^2\right) [(1 - \bar{T}_w)z + \bar{T}_w] - \frac{k-1}{2} M_\infty^2 z^2}; \quad (3.19)$$

$$\frac{\delta^*}{\delta} = 1 - n \int_0^1 \frac{z^n dz}{\left(1 + \frac{k-1}{2} M_\infty^2\right) [(1 - \bar{T}_w)z + \bar{T}_w] - \frac{k-1}{2} M_\infty^2 z^2}; \quad (3.20)$$

$$\frac{\delta}{x} = \frac{0,0575}{Re_x^{0,2}} \left(\frac{\delta^{**}}{\delta}\right)^{-0,8} \frac{\left(1 + \frac{(k-1)}{2} M_\infty^2\right)^{0,6}}{\left(1 + 0,75 \frac{(k-1)}{2} M_\infty^2\right)^{1,05}} \bar{T}_w^{0,6} \left(\frac{2}{1 + \bar{T}_w}\right)^{1,05}. \quad (3.21)$$

Представленная выше система уравнений пограничного слоя позволила рассчитать сверхзвуковые течения, полученные в реальных соплах удлиненных форм. Исходными данными для расчета являлись параметры торможения потока  $P_0$ ,  $T_0$  и геометрические размеры сопл. В табл.7 приведены некоторые результаты расчетов.

Таблица 7

## Результаты расчетов

$d_{кр}$	$d_{ср}$	$M_{ср.ф}$	$Re_x$	$M_{ср.р}$	$d_{ср.ф}/d_{ср.р}$	$M_{ср.эк}$
мм	мм	—	—	—	—	—
3,5	12,2	3,45	$6,3 \times 10^5$	4,14	0,71	—
4,5	9,5	2,55	$4,36 \times 10^5$	3,05	0,84	2,48
4,5	9,5	2,67	$5,19 \times 10^5$	3,05	0,845	2,6
2,72	12,65	3,87	$1,2 \times 10^5$	4,8	0,67	—
4,72	12,65	2,84	$1,27 \times 10^5$	3,58	0,71	—

В частности, обращают на себя внимание соотношения между фактическими диаметрами выходного сечения сопла  $d_{ср.ф}$ . к его расчетному, технологическому диаметру  $d_{ср.р}$ , а также отношение фактического числа Маха  $M_{ср.ф}$ . к его значению, рассчитанному по адиабатической теории идеального течения  $M_{ср.ад}$ . и числу Маха, полученному экспериментально для данного сопла  $M_{ср.эк}$ . Для сравнения в таблице последние две строки представляют данные работы [98]. Сравнение результатов показывает удовлетворительное их соответствие.

Видно, заметное влияние нарастания толщины пограничного слоя на характер течения вязкого газа в удлиненных соплах.

Проведенные расчеты с использованием представленной выше системы уравнений (3.17)...(3.21) показывают, что, например, в коническом сопле с диаметром критики  $d_{кр} = 1$  мм пограничный слой смыкается на расстоянии  $L = 10...12$  мм от критического сечения. При увеличении диаметра критики сопла до  $d_{кр} = 2$  мм пограничный слой смыкается уже на расстоянии  $L = 100...120$  мм. Далее, в низ по потоку в обоих соплах устанавливается турбулентное течение. Данное обстоятельство существенно усложняет применение микросопл в технологических установках. Их проектирование необходимо осуществлять с учетом нарастания толщины пограничного слоя вдоль стенок ускорителя частиц.

Перейдем далее к анализу динамики движения частиц твердой фазы в микросопах удлиненной формы. Как отмечалось ранее (см. разделы 3.1 и 3.2) скорость частиц  $V_p$  определяется родом материала и размерами частиц, скоростью  $u_{газ}$  и

плотностью  $\rho_{\text{газ}}$  газового потока, а также характером течения газа-носителя в ускорителе.

На рис.3.3 представлены результаты расчетов и измерений относительной скорости частиц алюминия [99] в сопоставлении с результатами работы [98]. В экспериментах применялись промышленные порошки с дисперсностью  $R_p = (2,5 \dots 25) \cdot 10^{-6}$

м. Скорость газового потока варьировалась в пределах  $u_{\text{газ}} = 200 \dots 1200$  м. Здесь же наложены результаты машинного эксперимента на ЭВМ, проведенного в МАИ по изложенной выше методике. Условия проведения машинного эксперимента были подобны тем, что приведены в работе [98]. Однако в работе [99] расчеты выполнены для сопл конической формы.

Основная сложность применения данной методики, на наш взгляд, заключается в том, что форма частиц промышленных порошков, используемых в экспериментальной и технологической практике, существенно отличается от сферической, для которых зависимость  $C_f$  от  $Re_w$  известна [92]. Этим можно объяснить расхождение результатов расчета относительной скорости для сферических частиц с  $C_f = 0,5$ .

На рис.3.3 приведены также результаты расчетов для частиц несферической формы при коэффициенте аэродинамического сопротивления,  $C_f = 1,0$ .

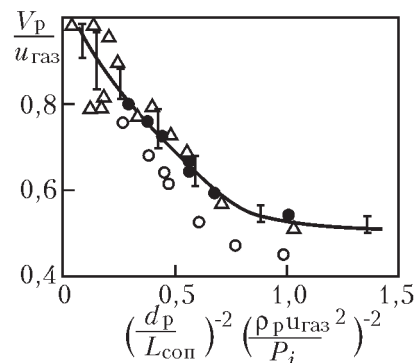


Рис.3.3. Изменение относительной скорости частицы от безразмерного комплекса параметров:

$L_{\text{соп}}$  – длина ускорителя,  $P_i$  – давление в расчетном сечении ускорителя,  
 - - - - расчет [99],  $\Delta$  – эксперимент [98],  $\circ$  – результаты работы [99] при  $C_f = 0,5$ ,  $\bullet$  – результаты данной работы  $C_f = 1,0$  [99]

Как видно, при  $C_f = 1,0$  наблюдается хорошая корреляция результатов.

Из приведенных на рис.3.3 данных следует, что влияние нарастания пограничного слоя на уменьшение  $u_{\text{газ}}$  составляет порядка 16% и на  $V_p \sim 10\%$ .

### 3.4. Математическая модель при натекании сверхзвукового гетерогенного потока на плоскую преграду

Газодинамика течения сверхзвукового гетерогенного потока над поверхностью тел разной формы применительно НТГДМ-технологии можно дифференцировать на две несвязанные задачи.

Первую из них можно классифицировать как задачу обтекания тел (частиц) сферической формы безграничным по сравнению с телом сверхзвуковым потоком. Задача обтекания тел сферической формы безграничным сверхзвуковым гетерогенным потоком решена в работах [84, 96, 97].

При реализации НТГДМ-технологии, как правило, используются сверхзвуковые гетерогенные потоки малых размеров. В таком случае вторая задача газодинамики течения может быть классифицирована, как задача натекания сверхзвуковой гетерогенной струи конечных размеров на преграду [100, 102]. Ниже проведен анализ особенностей натекания на твердую стенку сверхзвукового гетерогенного потока.

#### 3.4.1. Приближенная математическая модель расчета течения при натекании сверхзвукового гетерогенного потока на плоскую преграду

Анализируется осесимметричное течение сверхзвукового гетерогенного потока при его натекании на поверхность плоской стенки. Схема такого течения представлена на рис.3.4.

В общем случае задача двумерная, так как при переходе через отошедшую ударную волну и сжатый слой, вектора скоростей газовой и твердой фаз меняют свое направление. В работе предлагается приближенный подход к решению данной задачи, позволяющий рассчитать параметры твердой фазы (частиц) непосредственно перед ударом о поверхность, т.е. на начальном участке свободного гетерогенного потока от среза сопла до



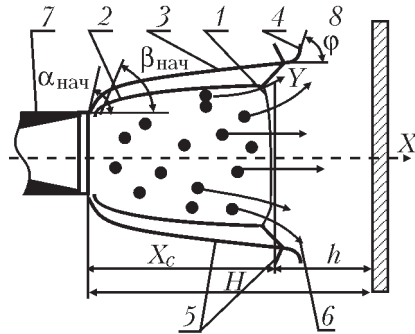


Рис.3.4. Схема течения сверхзвукового гетерогенного потока на участке  $H$  от среза сопла до преграды: 1 – ударная волна, 2 – висячий скачок уплотнения, 3 – отраженный скачок уплотнения, 4 – граница поворота потока, 5 – внешняя граница потока, 6 – траектории частиц, 7 – сопло, 8 – преграда,  $h$  – толщина сжатого слоя,  $X_c$  – координата ударной волны от среза сопла,  $\alpha_{нач}$  – начальная угловая координата отраженного скачка,  $\beta_{нач}$  – угловая координата висячего скачка,  $\varphi$  – текущая угловая координата поворота потока

ударной волны. Этот участок определяется координатой вдоль оси потока  $X = H - h$  (рис.3.4).

На этом участке газодинамика течения гетерогенного потока у поверхности стенки описывается уравнениями Прандтля-Майера [103–105, 107, 108, 114].

Система уравнений позволяет рассчитать угол поворота потока  $\gamma$  в виде:

$$\gamma = \alpha - \varphi - (\alpha_{нач.} + \varphi_{нач.}), \quad (3.22)$$

где  $\alpha$  – текущий угол распространения малых возмущений в потоке,  $\varphi$  – текущий угол наклона висячего скачка уплотнения,  $\alpha_{нач.}$  – угол распространения малых возмущений на срезе сопла,  $\varphi_{нач.}$  – текущий угол наклона висячего скачка уплотнения на срезе сопла (рис.3.4).

В свою очередь из газовой динамики следует [90]:

$$\varphi_{нач.} = \sqrt{\frac{k+1}{k-1}} \arcsin \sqrt{\frac{k-1}{2} (\lambda_{ср.}^2 - 1)}, \quad (3.23)$$

$$\alpha_{нач.} = \arcsin(1 / M_{ср.}), \quad (3.24)$$

$$\varphi = \sqrt{\frac{k+1}{k-1}} \arccos \left[ \sqrt{\frac{k+1}{2}} \left( \frac{P_H}{P_0} \right)^{\frac{k-1}{2k}} \right] \quad (3.25)$$

$$\alpha = \arcsin(1 / M), \quad (3.26)$$

$$\lambda_{ср.} = \frac{M_{ср.}}{\left[ \frac{2}{k+1} \left( 1 + \frac{k-1}{2} M_{ср.}^2 \right) \right]^{1/2}}, \quad (3.27)$$

$$M = \frac{\left( \frac{2}{k+1} \lambda^2 \right)^{1/2}}{\left( 1 - \frac{k-1}{k+1} \lambda^2 \right)^{1/2}}, \quad (3.28)$$

$$\lambda(\varphi) = \left[ 1 + \frac{2}{k-1} \sin^2 \left( \varphi \sqrt{\frac{k-1}{k+1}} \right) \right] \quad (3.29)$$

где  $\lambda_{ср.}$  и  $M_{ср.}$  газодинамические функции на срезе сопла.

Решение системы (3.23)–(3.29) осуществляется с использованием параметров гетерогенного потока на срезе сопла, полученных из расчета по алгоритму, изложенному в разделах 3.1 и 3.2.

Расчет ведется методом итераций от среза сопла до сечения  $X_c$  (рис.3.4), которое рассчитывается с использованием соотношения [107, 108].

$$X_c = 0,745 d_{ср.} M_{ср.} \sqrt{kn} - 0,83 d_{ср.} M_{ср.} \exp \left( -1,73 \frac{x_p}{d_{ср.} M_{ср.} \sqrt{kn}} \right), \quad (3.30)$$

где  $d_{ср.}$  и  $M_{ср.}$  – диаметр и число Маха на срезе сопла,  $n = P_{ср.} / P_H$ ,  $P_H$  – давление окружающей среды.

Параметры газа за прямым скачком уплотнения, вследствие того, что параметры частиц при переходе через ударную волну не претерпевают разрыва, определяются соотношения Ренкина-Гюгонио в виде:

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{2k}{k+1} M_1^2 - \frac{k-1}{k+1}, \quad (3.31)$$

$$\frac{u_2}{u_1} = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (3.32)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left( \frac{2}{k+1} \right) \frac{1}{M_1^2} + \frac{k-1}{k+1}, \quad (3.33)$$

где индексы «1» и «2» представляют параметры газа до – и после скачка, соответственно.

Исходя из проведенного анализа, можно сформулировать общий алгоритм расчета параметров частиц, их скорость, температуру и распределение в сверхзвуковом гетерогенном потоке. Расчет проводится по нескольким последовательным этапам:

– по выбранному контуру сопла-ускорителя  $F(x)$  по алгоритму, предложенному в разделе 3.2, рассчитывается распределение скорости  $u_{\text{газ}}$  и давления  $p(x)$  газовой фазы по длине канала в плоть до его среза;

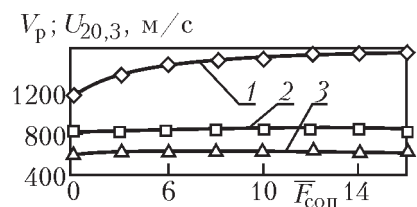


Рис.3.5. Зависимость скорости газовой  $u_{\text{газ}}$  и твердой  $V_p$  фаз на срезе сопла от степени расширения.

1 – скорость газовой фазы,  
2 – скорость частицы диаметром 20 мкм,  
3 – скорость частицы диаметром 40 мкм

– используя соотношение (3.30), определяется координата  $X_c$  отошедшей ударной волны;

– решается система уравнений (3.31...3.33) и определяются параметры газовой фазы за ударной волной.

Результаты расчета изменения скорости газовой и твердой фазы перед ударной волной от степени расширения сопла приведены на рис.3.5.

### 3.4.2. Модель расчета инерционного движения частиц сверхзвукового гетерогенного потока через ударную волну и сжатый слой

Наличие твердой фазы в общем случае может оказывать сильное влияние на газодинамику натекания на преграду (плоская стенка) сверхзвукового гетерогенного потока. Однако если массовая концентрация твердой фазы составляет малую долю от газовой (не более 10%), то это влияние практически исчезает [138].

В такой постановке задача натекания сверхзвукового гетерогенного потока на преграду сводится решению задачи

взаимодействия с преградой сверхзвуковой газовой струи. Такая задача достаточно хорошо исследована [96, 97, 102].

В дальнейшем проведем анализ подобной задачи применительно НТГДМ-технологии.

#### Постановка задачи, принятые допущения и решения

Рассматривается задача натекания сверхзвукового гетерогенного потока на преграду – плоскую стенку. При этом массовая концентрация твердой фазы не превышает 10%.

В таком случае, механизм взаимодействия сверхзвукового гетерогенного потока с преградой можно считать устойчивым. Схема модели натекания сверхзвукового гетерогенного потока на преграду представлена на рис.3.6.

Задачу будем решать при следующих допущениях:

- отошедшая ударная волна плоская;
- плотность газа, его температура и градиенты скорости в сжатом слое постоянны;
- коэффициенты релаксации скорости и температуры частиц постоянны и равны значениям, вычисленным по параметрам газа и частиц после прохождения ударной волны и сжатого слоя [110].

Пусть  $u_{\text{газ}}$ ,  $T_{\text{газ}}$ ,  $\rho_{\text{газ}}$ ,  $\phi_{V, \text{газ}}$  и  $\phi_{T, \text{газ}}$  – соответствующие параметры газовой фазы.  $V_p$ ,  $T_p$ ,  $\rho_p$ ,  $\phi_{V, p}$  и  $\phi_{T, p}$  – соответствующие параметры твердой фазы (частиц). Тогда, решив уравнение неразрывности с учетом принятых допущений, получим выражение для поля скоростей газовой фазы за плоской ударной волной:

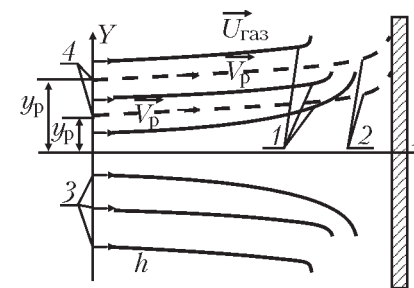


Рис.3.6. Схема течения гетерогенной смеси в сжатом слое:  
1 – линии тока газа, 2 – траектории частиц, 3 – вектор скорости газа  $\vec{U}_{\text{газ}}$ ,  
4 – вектор скорости частиц  $\vec{V}_p$ ,  $y_p$  – поперечные координаты частиц

$$u(x) = u_{\text{газ.}}(1 - x/h), \quad (3.34)$$

$$v(y) = \frac{u_{\text{газ.}}}{(\gamma + 1)} \frac{y}{h}, \quad (3.35)$$

где  $x$  и  $y$  – текущие координаты,  $h$  – см. рис.3.4,  $\gamma = 0$  для плоского и  $\gamma = 1$  для осесимметричного случаев. При этом  $y = y_{\text{max}} = R_{\text{ст}}$  – радиус потока перед ударной волной.

Уравнения движения и энергии для частиц с соответствующими граничными условиями имеет вид [110]:

– уравнения движения:  
по координате  $X$

$$\ddot{x}_p = \varphi_{V,p} \left[ u_{\text{газ.}} \left( 1 - \frac{x_p}{h} \right) - \dot{x}_p \right], \quad (3.36)$$

по координате  $Y$

$$\ddot{y}_p = \varphi_{V,p} \left[ u_{\text{газ.}} \left( \frac{u_{\text{газ.}}}{(\gamma + 1)} \frac{y_p}{h} \right) - \dot{y}_p \right], \quad (3.37)$$

начальные условия:

$\dot{x}_p = V_p$  при  $\tau = 0$ ,  $x_p = 0$  при  $\tau = 0$ .  $\dot{y}_p = V_{p,y}$ , при  $\tau = 0$ ,  
 $y_p = R_{\text{ст}}$  при  $\tau = 0$ .

– уравнение энергии:

$$T_p = \varphi_{T,p} (T_{\text{газ.}} - T_{p,\text{нач}}) \quad (3.38)$$

при следующих начальных условиях:  $T_p = T_{p,\text{нач}}$ , при  $\tau = 0$ .

Система координат для сформулированной задачи приведена на рис.3.6.

Дифференциальные уравнения (3.36...3.38) являются линейными с постоянными коэффициентами. Их решения имеют следующий вид [109]:

– координата по направлению  $X$

$$x_p = h + \frac{V_p + h\lambda_{2,x}}{\lambda_{1,x} - \lambda_{2,x}} \exp(\lambda_{1,x}t) + \frac{V_p + h\lambda_{1,x}}{\lambda_{2,x} - \lambda_{1,x}} \exp(\lambda_{2,x}t), \quad (3.39)$$

где

$$\lambda_{x_{1,2}} = -\frac{\varphi_{V,p}}{2} \left( 1 \pm \sqrt{1 - \frac{4u_{\text{газ.}}}{\varphi_{V,p}h}} \right).$$

– координата по направлению  $Y$

$$y_p = \frac{V_p - y_{p,\text{нач}}\lambda_{2,y}}{\lambda_{1,y} - \lambda_{2,y}} \exp(\lambda_{1,y}t) + \frac{V_p - y_{p,\text{нач}}\lambda_{1,y}}{\lambda_{2,y} - \lambda_{1,y}} \exp(\lambda_{2,y}t), \quad (3.40)$$

$$\text{где } \lambda_{y_{1,2}} = -\frac{\varphi_{V,p}}{2} \left( 1 \pm \frac{4V_p}{(\gamma - 1)\varphi_{V,p}h} \right).$$

– температура частицы:

$$T_p = T_{\text{газ.,сж.}} - (T_{\text{газ.,сж.}} - T_{p,\text{нач.}}) \exp(-\varphi_{T,p}t). \quad (3.41)$$

Коэффициенты  $\varphi_{V,p}$  и  $\varphi_{T,p}$ , входящие в уравнения (3.39) и (3.40) зависят от режима обтекания частицы потоком газоносителя и определяются следующими соотношениями [110]:

$$\varphi_{V,p} = \frac{3\rho_{\text{газ.}}(u_{\text{газ.}} - V_p)}{4\rho_p \cdot d_p} C_f(\text{Re}_{d_p}, M), \quad *$$

$$\varphi_{T,p} = 6 \frac{\text{Nu}_{d_p}(\text{Re}_{d_p}, \text{Pr})\lambda \cdot \rho_{\text{газ.}} |u_{\text{газ.}} - V_p|}{\text{Re}_{d_p} \cdot \eta_p \cdot \rho_p \cdot d_p \cdot c_p}. \quad **$$

где  $c_{p,m}$ ,  $\rho_p$ ,  $d_p$ ,  $c_p$ ,  $\lambda_{\text{газ.}}$  – массовая концентрация твердой фазы в гетерогенном потоке, плотность материала частиц, диаметр частиц, удельная теплоемкость частиц и теплопроводность газа, соответственно.

Очевидно, полученные выражения (3.39) и (3.40) представляют траектории движения частиц на участке  $h$  между ударной волной и стенкой по направлениям  $x$  и  $y$ . Анализ этих уравнений позволит установить режимы течения частиц у поверхности преграды с позиции их возможного достижения поверхности.

Кроме того, из (3.41) следует, что температура частиц  $T_p$  монотонно стремится к температуре газа в сжатом слое.

Из анализа соотношений (3.39), (3.40) и (3.41) следует, что в общем случае возможны несколько режимов, которые могут реализоваться при нанесении покрытий. На этом факте строятся научные основы НТГДМ-технологии формирования покрытий.

Далее, проведем анализ с целью выявления условий, при которых возможна реализация тех или иных режимов.

### 3.4.3. Анализ режимов инерционного движения частиц в сжатом слое

Как следует из выражений (3.39) и (3.40), режим течения газовой и твердой фазы вблизи поверхности (участок  $h$ , рис.3.5) зависит от двух безразмерных комплексов. Обозначим их  $K_{\text{газ.}}$  и  $K_p$ , соответственно, т.е.:

$$K_{\text{газ.}} = \frac{u_{\text{газ.}}}{\varphi V_{p,h}}$$

и

$$K_p = \frac{V_p}{\varphi V_{p,h}}. \quad (3.42)$$

Отсюда просто получить зависимость:

$$K_p = K_{\text{газ.}} \frac{V_p}{u_{\text{газ.}}} \quad (3.43)$$

Понятно, что  $K_p \leq K_{\text{газ.}}$ . Однако для частиц субмикронного диапазона, когда  $u_{\text{газ.}} = V_p$ , возможен случай, что  $K_p = K_{\text{газ.}}$ .

Таким образом, два режима течения будут определяться значениями  $\lambda_{x_1}$  и  $\lambda_{x_2}$ , которые согласно (3.39), принимают вид:

$$\lambda_{x_1} = -\frac{\varphi V_{\text{газ.}}}{2} (1 + \sqrt{1 - 4K_{\text{газ.}}}), \quad (3.44)$$

$$\lambda_{x_2} = -\frac{\varphi V_{\text{газ.}}}{2} (1 - \sqrt{1 - 4K_{\text{газ.}}}). \quad (3.45)$$

Проведем анализ выражений (3.44) и (3.45) с целью выявления возможных полезных режимов при нанесении покрытий НТГДМ-технологией.

Как следует из (3.44) и (3.45)  $\lambda_{x_1}$  и  $\lambda_{x_2}$  в общем случае могут быть как действительными, так и мнимыми. Очевидно, если  $K_{\text{газ.}} \leq 0,25$ , то  $\lambda_{x_1}$  и  $\lambda_{x_2}$  действительные числа. В противном случае они мнимые.

Проанализируем возможные варианты.

Вариант 1. Пусть  $K_{\text{газ.}} < 0,25$ , а  $K_p < 0,5(1 + \sqrt{1 - 4K_{\text{газ.}}})$ .

Тогда из (3.44) и (3.45) следует, что  $\lambda_{x_1}$  и  $\lambda_{x_2}$  вещественны и не равны друг другу. Для такого режима течения решение уравнения движения частиц (3.36) при  $x_p > 0$  имеет вид:

– для координаты  $X$

$$x_p = h \left\{ 1 + \exp(-\bar{\tau}) \left[ \frac{2K_p - 1}{\delta_x} \text{sh}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) - \text{ch}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) \right] \right\}, \quad (3.46)$$

– для скорости частиц

$$V_p = V_{p,\text{cp}} \exp(-\bar{\tau}) \left[ \text{ch}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) + \frac{1}{\Delta_x} \left( \frac{2K_{\text{газ.}}}{K_p - 1} \right) \text{sh}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) \right], \quad (3.47)$$

где  $\delta_x = \sqrt{1 - 4K_{\text{газ.}}}$ ,  $\bar{\tau} = \frac{\varphi V_{p,h} \cdot \tau}{2}$ .

Анализируя поведение функций (3.46) и (3.47) можно показать, что при всех  $\bar{\tau} > 0$  функция  $V_p > 0$ , в то время как максимальное значение функции  $x_p < h$ .

Вариант 2. Пусть  $K_{\text{газ.}} = 0,25$ , а  $K_p \leq 0,5$ .

Тогда  $\lambda_{x_1}$  и  $\lambda_{x_2}$  вещественны и равны между собой. В таком случае, решение уравнения (3.36) упрощается и принимает вид:

– для координаты  $X$

$$x_p = h \{ 1 + \exp(-\bar{\tau}) [\bar{\tau}(2K_p - 1)] \}, \quad (3.48)$$

– для скорости частиц

$$u_p = V_{p,\text{cp}} \cdot \exp(-\bar{\tau}) \left[ 1 + \left( \frac{1}{2K_p} - 1 \right) \cdot \bar{\tau} \right]. \quad (3.49)$$

Нетрудно показать, что данный вариант аналогичен предыдущему, т.е. при всех  $\bar{\tau} > 0$  функция  $u_x > 0$ , в то время как значение функции  $x_p < h$ .

Таким образом, из проведенного анализа вытекает важный для НТГДМ-технологии вывод:

– все частицы субмикронного диапазона не достигают поверхности преграды и сносятся вниз по потоку, т.е. не формируют покрытие. Это вредный фактор в НТГДМ-технологии.

Указанные режимы обнаружены экспериментально. Их реализация определяется формой частиц и их дисперсностью. Например, если частицы субмикронного диапазона имеют

форму далеку от сферической (например, чешуйчатая), то они, имея большое аэродинамическое сопротивление, тормозятся в сжатом слое и сносятся потоком газа-носителя вдоль стенки, не достигнув ее поверхности.

Очевидно, другие возможные варианты, возникающие из анализа выражений (3.39) и (3.40), определяют условие, когда  $x_p > h$ . Это означает, что траектории частиц таковы, что они достигнут поверхности преграды. На таких режимах процесс формирования покрытий будет определяться несколькими параметрами, такими как:

- безразмерным временем пролета  $\bar{\tau}$  частицами толщины сжатого слоя;
- скоростями частиц  $V_p$  перед ударной волной;
- коэффициентом  $N_{p,h}$ , учитывающим долю частиц, достигнувших поверхности

$$N_{p,h} = \frac{dy_p}{dy_{p,h}}, \quad (3.50)$$

- коэффициентом  $M_{p,h}$ , учитывающим отношение рабочей площади гетерогенной струи, создающей покрытие, к площади струи до ударной волны

$$M_{p,h} = \frac{y_p^1 - y_p^2}{y_{p,h}^1 - y_{p,h}^2} \quad (3.51)$$

- бесконечно малым массовым расходом частиц, пролетевших через площадь между двумя бесконечно малыми траекториями:

$$d\dot{m} = \rho_{p,\text{фик}} \cdot u_p \cdot dy_p = \rho_{p,h,\text{фик}} \cdot u_{p,h} \cdot dy_{p,h}. \quad (3.52)$$

В записанных формулах:  $y_p$ , и  $y_{p,h}$  координаты по оси  $Y$  линий (траекторий) частиц до- и после ударной волны,  $y_p^1$  и  $y_p^2$  – координаты двух соседних траекторий частиц до ударной волны,  $y_{p,h}^1$  и  $y_{p,h}^2$  – координаты двух соседних траекторий частиц после ударной волны,  $\rho_{p,\text{фик}}$  и  $\rho_{p,h,\text{фик}}$  – фиктивные плотности частиц в элементарном объеме гетерогенной струи до- и после ударной волны.

Обозначим их отношение в виде:

$$\bar{\rho}_p = \frac{\rho_{p,h,\text{фик}}}{\rho_{p,\text{фик}}} = \frac{V_p}{V_{p,h}} M_{p,h}. \quad (3.53)$$

Так как  $\bar{\tau}_h$  не зависит от поперечной координаты  $Y$ , то преобразовав, (3.40) и поставив полученное выражение в (3.51), получим:

$$M_{p,h} = \exp(\bar{\tau}_h) \left[ \text{ch}(\bar{\tau}_h \cdot \delta_y) + \frac{1}{\delta_y} \left( 1 + \frac{2dV_p}{\phi_{V,p} \cdot dy_p} \right) \text{sh}(\bar{\tau}_h \cdot \Delta_y) \right]. \quad (3.54)$$

Используя представленные выше величины, проведем дальнейший анализ с целью выявления возможных режимов движения частиц.

**Вариант 3.** Пусть  $K_{\text{газ}} < 0,25$ , а  $K_p > 0,5(1 + \sqrt{1 - 4K_{\text{газ}}})$ .

Для данного варианта формула для расчета безразмерного времени пролета частицами толщины сжатого слоя имеет вид:

$$\bar{\tau}_{p,h} = \frac{1}{\Delta_x} \ln \left( \frac{2K_p - 1 + \Delta_x}{2K_p - 1 - \Delta_x} \right). \quad (3.55)$$

Подставляя рассчитанное значение  $\bar{\tau}_{p,h}$  последовательно в формулы (3.47) и (3.47а), находим скорость частицы  $V_{p,h}$  у поверхности подложки после преодоления ею ударной волны и сжатого слоя. Затем по (3.54) рассчитывается  $M_{p,h}$  и далее  $\bar{\rho}_p$ , используя (3.53).

**Вариант 4.** Пусть  $K_{\text{газ}} = 0,25$ , а  $K_p > 0,5$ .

Для данного варианта формула для расчета безразмерного времени пролета частицами толщины сжатого слоя имеет вид:

$$\bar{\tau}_h = (2K_p - 1)^{-1}. \quad (3.56)$$

Далее, проведя операции, аналогичные предыдущему варианту, получим фиктивную плотность частиц достигнувших поверхности стенки и сформировавших покрытие.

В общем случае возможны и еще ряд режимов течения, когда частицы достигают поверхности. Например, режим, когда  $K_{\text{газ}} > 0,25$ , а  $K_p \geq 0,5$ . Однако анализ этого режима аналогичен предыдущим вариантам.

Результаты проведенного анализа позволили получить зависимость для оценки скорости частиц после прохождения ими ударной волны и сжатого слоя в виде:

$$V_p = V_{p,cp} \exp(-\bar{\tau}) \left[ \operatorname{ch}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) + \frac{1}{\Delta_x} \left( \frac{2K_{\text{газ.}}}{K_p} - 1 \right) \operatorname{sh}(\bar{\tau} \cdot \delta_x) \right]. \quad (3.57)$$

В заключении данного раздела следует отметить, что проведенный анализ и его дальнейшее развитие имеет большое практическое приложение, так как результаты этого анализа позволяют разработать научные основы НТГДМ-технологии.

Таким образом, решения рассмотренных выше задач позволяют в дальнейшем провести исследование механизма взаимодействия частицы с подложкой. Такой анализ проведен в последующем разделе работы.

## Глава 4

### Физическая модель взаимодействия сверхзвукового гетерогенного потока с твердой поверхностью

Ранее отмечалось, что все газотермические методы нанесения покрытий (газопламенный, плазменный и детонационный и др.) обладают одной общей особенностью. Частицы наносимого покрытия в процессе ускорения в газовом потоке аккумулируют два рода энергии:

– энергию нагрева от начальной до температуры пластификации или до температуры плавления (полная энтальпия) [94]:

$$I_{\text{наг}} = m_p \left( \int_{T_{\text{наг}}}^{T_{\text{пл}}} c_p dT + r_{\text{пл}} \right); \quad (4.1)$$

– кинетическую энергию, приобретаемую частицей при разгоне в потоке газа-носителя [111, 114]:

$$E_{\text{кин}} = \frac{m_p V_p^2}{2}. \quad (4.2)$$

Оба вида энергии играют определяющую роль в формировании покрытий газотермическими методами. В указанных выше методах, альтернативных НТГДМ-технологии, энергия нагрева значительно превалирует над кинетической энергией частиц, т.е.:

$$I_{\text{наг}} \gg E_{\text{кин}}. \quad (4.3)$$

Однако процесс нагрева частиц в высокотемпературном газовом потоке при всех достоинствах обладает большим недостатком – нагрев частицы сопровождается значительными физико-химическими превращениями, что снижает качество покрытия. Для устранения этого недостатка необходимо процесс ускорения частиц в потоке организовать таким образом, чтобы исключить существенный нагрев частиц, а утраченную долю энергии нагрева компенсировать увеличением ее кинетической

энергии до необходимого уровня [7]. Корреляция между энергиями, представленными выражениями (4.1) и (4.2), должна соответствовать неравенству вида:

$$E_{\text{кин}} \gg I_{\text{наг}}. \quad (4.4)$$

Для выполнения условия (4.4) твердую фазу гетерогенного потока необходимо разогнать в ускорителе, в сверхзвуковом потоке с низкой статической температурой, до соответствующей скорости. При этом, возникает необходимость в точном знании уровня этой скорости в момент удара частицы о подложку. Как отмечалось, это связано с тем, что скорость частиц определяет механизм формирования покрытия. Понятно, что этот механизм весьма сложный. Он интегрирует комплекс физико-химических процессов, включая пластическую деформацию частиц и подложки, их нагрев, обусловленный диссипацией кинетической энергии частицы, а также возможные фазовые переходы материалов частиц и подложки. Из них особо выделяют два определяющих процесса [130]:

– проникновение высокоскоростной частицы в подложку, сопровождающееся их пластической деформацией, нагревом, а также возможным локальным изменением агрегатного состояния материалов частицы и подложки (механическое взаимодействие);

– сильное контактное взаимодействие, проявляющееся в образовании прочных связей в зоне контакта между материалами частиц и подложки (химическое взаимодействие).

При больших скоростях частиц в момент удара о подложку указанные два процесса происходят одновременно.

#### 4.1. Механизм взаимодействия гетерогенного потока с твердой поверхностью

Подобный процесс ускорения частиц в потоке газа-носителя, удовлетворяющий записанному выше неравенству (4.4), реализован в НТГДМ. В этом газодинамическом методе в силу малости энергии нагрева ( $I_{\text{наг}}$ ), ею можно пренебречь и считать, что только кинетическая энергия частиц является определяющей при формировании покрытий. В процессе удара высокоскоростной частицы о твердую поверхность, приобретенная при ускорении, кинетическая энергия расходуется на

реализацию комплекса физико-химических процессов, сопутствующих формированию покрытия [117].

Тогда, уравнение баланса энергии в момент удара можно представить в виде:

$$E_{\text{кин. п}} = E_{\text{деф. п}} + E_{\text{деф. под}} + E_{\text{наг. п}} + E_{\text{наг. под}}. \quad (4.5)$$

В первом приближении для оценки величины потребного для формирования покрытия уровня кинетической энергии частицы, упростим уравнение баланса (4.5). С этой целью используем приближенную гипотезу, считая, что не вся кинетическая энергия, приобретенная частицей при ускорении, затрачивается на ее нагрев с фазовыми переходами.

В таком случае имеем:

$$\frac{V_{\text{п}}^2}{2} = k_{\text{ак}} \left( \int_{T_{\text{наг}}}^{T_{\text{пл}}} c_{\text{п}} \cdot dT + \lambda_{\text{пл}} \right), \quad (4.6)$$

где  $k_{\text{ак}}$  – коэффициент аккомодации, учитывающий долю кинетической энергии частицы, перешедшей в тепловую,  $V_{\text{п}}$  – скорость частицы в момент удара о поверхность;  $c_{\text{п}}$  – удельная теплоемкость материала частицы,  $T_{\text{пл. п}}$  – температура плавления материала частицы,  $\lambda_{\text{пл. п}}$  – удельная теплота плавления материала частицы.

Понятно, что коэффициент  $k_{\text{ак}}$  зависит от многих факторов и, прежде всего, от типа (вида) соударения частицы и подложки (упругий или неупругий удар). Очевидно, в зависимости от типа удара  $k_{\text{ак}}$  может изменяться в пределах  $0 \leq k_{\text{ак}} \leq 1$ , причем предельные значения  $k_{\text{ак}} = 0$  и  $k_{\text{ак}} = 1$  соответствуют абсолютно упругому и абсолютно пластическому удару, соответственно. Очевидно, тип удара определяется скоростью частицы, которая непосредственно зависит от скорости газа-носителя [100, 101].

Согласно законам физики, при упругом ударе частицы о подложку, какое-нибудь превращение энергии из одного вида в другой отсутствует. Частица отражается от подложки со скоростью, равной скорости падения. Понятно, что в этом случае процесс нанесения покрытия не реализуется.

Назовем предельную скорость частицы, при которой еще реализуется упругий удар, первой критической скоростью  $V'_{\text{п. кр}}$  [114]. Очевидно, можно также предположить

существование второй критической скорости  $V_{p,кр}''$ . Вторая критическая скорость представляет собой некую скорость частицы, при которой твердая поверхность начинает разрушаться (наличие процесса эрозии) при бомбардировке частицами ее поверхности.

Указанные критические скорости можно рассчитать, используя законы механики сплошной среды, которые позволяют определить параметры движения высокоскоростного гетерогенного потока [114].

Из сказанного выше следует, что при формировании покрытий НТГДМ-технологией, практический интерес представляет оценка скорости удара частицы в диапазоне  $V_{p,кр}' \leq V_{p,кр} \leq V_{p,кр}''$ .

С этой целью проведем краткий анализ по определению скорости одиночной сферической частицы, перемещающейся в газовом потоке. Данный анализ можно будет переносить и на поток частиц, если гетерогенный поток имеет малую объемную концентрацию твердой фазы, как это принято НТГДМ. В этом случае взаимное влияние частиц как на движение относительно друг друга, так и на параметры газа-носителя, несущественно. Установлено [114], что указанное условие выполняется, если:

$$\frac{l_p}{d_p} = 0,5x_i^{-0,3} < 3, \quad (4.7)$$

где  $x_i$  – мольная доля частиц в гетерогенной смеси,  $l_p$  – расстояние между ними в смеси (потоке),  $d_p$  – диаметр частиц.

Таким образом, с определенной степенью допущения, первую критическую скорость можно оценить, используя простое соотношение [114]:

$$0,5\rho_p V_p^2 \leq H_\mu, \quad (4.8)$$

здесь  $H_\mu$  – микротвердость материала подложки;  $\rho_p$  – плотность материала частицы;  $V_p$  – скорость в момент упругого удара частиц о подложку.

Выражение (4.8) выполняется всегда, если частицы в потоке твердые, а также, если микротвердости подложки и частицы сравнимы. В случае заметного различия этих параметров целесообразно в (4.8) использовать меньшую из величин микротвердостей либо частицы, либо подложки.

В таком случае из (4.8) имеем:

$$V_p' \leq \sqrt{\frac{H_\mu}{\rho_p}}. \quad (4.9)$$

Например, в случае нанесения покрытия из алюминия ( $H_\mu = 300$  МПа) на стальную подложку ( $H_\mu = 750$  МПа) в (4.9) необходимо подставить минимальное значение ( $H_\mu = 300$  МПа). Тогда, при плотности частицы из алюминия  $\rho_p = 2700$  кг/м<sup>3</sup>, легко рассчитать первую критическую скорость для выбранной пары. Она оказывается равной  $V_p' = 330$  м/с, для пары медь-железо:  $V_p' = 258$  м/с, для пары никель – медь  $V_p' = 365$  м/с.

Проведем анализ для оценки второй критической скорости  $V_p''$  [114]. Очевидно,  $V_p''$  должна быть значительно больше, чем  $V_p'$ . При  $V_p = V_p''$  подложка начинает разрушаться от воздействия твердых частиц. В таком случае, можно составить уравнение баланса энергии на разрушающейся поверхности, если ввести понятие удельной энергии разрушения (энтальпии эрозии  $I_{эр}$ ) материала подложки в виде [114]:

$$I_{эр} = \bar{C}_p (T_{W,эр} - T_{наз}) + \Delta Q_{ф.п}, \quad (4.10)$$

где  $\bar{C}_p$  – средняя удельная теплоемкость материала подложки,  $\Delta Q_{ф.п}$  – теплота фазовых переходов.

Понятно, что кинетическая энергия на единицу массы частицы перед ударом о подложку, должна быть меньше энтальпии разрушения материала подложки  $I_{эр}$ , т.е.:

$$\frac{V_p^2}{2} < I_{эр}, \quad (4.11)$$

или:

$$V_p'' \leq \sqrt{2I_{эр}}. \quad (4.12)$$

В настоящее время в инженерной практике непосредственное использование формы (4.12) для оценки второй критической скорости не всегда возможно, поскольку значения энтальпий разрушения для большинства материалов не известны. Однако приближенную оценку величин второй критической скорости для разного рода материалов можно проводить,



используя (4.10) для расчета  $I_{\text{эп}}$  и далее, с помощью (4.12) определить  $V_p''$ . Например, для подложки из меди при  $T_{\text{пл}} = 1356 \text{ К}$  и удельной теплоемкости  $C_{\text{Cu}} = 533 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$ ,  $\Delta Q = 2,13 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$ , примерное значение второй критической скорости  $V_p'' = 1370 \text{ м/с}$  [114].

Проведенный выше анализ дает возможность установить диапазон изменения скоростей частиц, в котором осуществляется формирование покрытий НТГДМ-технологией. Таким диапазоном должен быть  $V_{p \text{ кр}}' \leq V_p \leq V_{p \text{ кр}}''$ . Как показано, предельные значения скоростей  $V_p'$  и  $V_p''$ , зависит от рода материала его физических свойств, формы частицы и др. Определение критических скоростей возможно, если существует методика расчета скорости частиц  $V_{p \text{ кр}}$  в момент удара. Эта скорость зависит от характеристик гетерогенного потока на выходе из ускорителя. Характера течения потока на конечном участке полета частицы при преодолении ею ударной волны и сжатого слоя, а также от механических свойств материалов частицы и подложки.

#### 4.2. Кинетика взаимодействия частиц с подложкой

Важность изучения процесса химического взаимодействия очевидна, поскольку именно оно является определяющим в образовании прочного сцепления материалов частиц и подложки при формировании покрытия НТГДМ-технологией. Механизм взаимодействия частиц с основой и между собой можно условно разделить на три последовательные стадии [44, 45]:

- удар твердой частицы о подложку (образование физического контакта);
- активизация контактных поверхностей и химическое взаимодействие материалов с образованием связей на границе;
- объемные процессы динамические и тепловые в зоне контакта (теплопроводность, динамическая диффузия и др.).

Понятно, что движущей силой физико-химического взаимодействия частицы с подложкой, определяющей их прочное сцепление (адгезионное и когезионное), являются большая скорость частиц, т.е. их высокая кинетическая энергия, а также механические свойства материалов частиц и подложки.

Исследования адгезионных свойств металлических покрытий [114] показали (рис.4.1), что при скорости частиц до

700 м/с, реализуется наиболее простая, линейная зависимость прочности покрытия от скорости частиц. При увеличении скорости частиц их кинетическая энергия становится столь значительной, что механизм контактного взаимодействия частицы с подложкой сильно изменяется.

Например, значительно увеличивается уровень напорного динамического давления  $P_{\text{дин}} = \rho_p V_p^2 / 2$ , которое играет важнейшую роль в активировании процесса химического взаимодействия материалов частицы и подложки [41, 42].

Это обусловлено следующими факторами:

- локальным повышением в зоне удара активности поверхностных атомов, что обусловлено упругой и неупругой деформацией кристаллической решетки материалов, т.е. нарушением в них межатомных связей (механическая активация);
- переходом в момент удара определенной доли кинетической энергии в теплоту, что переводит приповерхностные атомы в активированное состояние за счет увеличения их внутренней энергии (термическая активация);
- распадом активированного комплекса атомов с последующим образованием новых межатомных связей.

Указанные три вида факторов обеспечивают снижение энергии активации материалов, что существенно увеличивает прочность покрытия, его адгезионных и когезионных свойств. Например, экспериментально установлено, что увеличение динамического напорного давления от 1МПа до 7МПа, понижает энергию активации материала до 20...30% (рис.4.2), что значительно улучшает качество покрытия.

Твердое агрегатное состояние частиц и их высокая скорость в момент удара о поверхность вызывают пластическую деформацию как частиц, так и подложки. При этом пластическая деформация играет важную роль в процессе образования прочной связи между частицами и основой. Это обусловлено тем, что напряжения, возникающие в области удара,

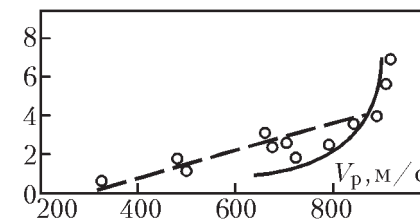


Рис.4.1. Влияние скорости частиц на прочность сцепления покрытия из никеля на стальной подложке

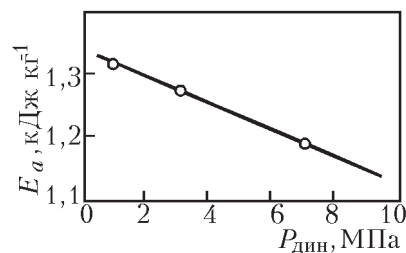


Рис. 4.2. Зависимость энергии активации от величины динамического давления.  
Частица – серебро, подложка – серебро

содействуют выбросу на контактную поверхность структурных дефектов типа дислокаций, разного рода вакансий и др. Эти процессы сопутствуют разрыву межатомных связей в решетках, что способствует образованию новых активных центров, т.е. увеличению активации поверхности.

Энергия, которая может высвободиться при образовании каждого из таких дефектов, имеет различные уровни. Так, при образовании вакансии межузельных атомов она равна 0,8...1,0 эВ. При возникновении дислокаций в разного рода металлах выделившаяся энергия может достигать уровня от 1 до 10 эВ при уменьшении температуры металла от температуры плавления до комнатной [35, 43]. Как видно, выделившаяся энергия увеличивается с уменьшением температуры металла. Поэтому такой процесс активации эффективен при формировании покрытий НТГДМ-технологией, поскольку при обработке конструкции высокоскоростным гетерогенным потоком ее поверхность активируется вследствие разрыва связей не в одном приповерхностном атоме металла (как в случае термической активации), а в группе атомов. Это объясняется тем, что формирование покрытий реализуется при умеренных уровнях температур частиц и подложки, т.е. высвободившаяся энергия при разрыве связей даже одного атома (около 10 эВ) является весьма значительной для процесса активации всей поверхности.

Из физической химии известно, что все атомы приповерхностных кристаллических решеток, охваченные полем упругих искажений (полем дислокаций), энергия которых достигла или превысила некий потенциальный барьер, проявляют высокую активность. Это является главной причиной их химического взаимодействия с атомами других даже разнородных

металлов, например, частицы, формирующих покрытие. Такие соединения образуются, в первую очередь, именно в локальных местах выхода дислокаций на поверхность, где возникают некие центры очагов химического соединения наносимого покрытия и основы. Образование химических связей сопровождается развитием объемных физических процессов, таких как динамическая (ударная) диффузия, а также возможное образование новых фаз и новых композиций. Последнее расширяет масштабы применимости НТГДМ-технологии не только для формирования покрытий, но и в качестве получения новых композиционных структур.

Высказанная гипотеза подкрепляется исследованиями, проведенными авторами работы [43] и [44], в которых убедительно показано, что пластическая деформация материала подложки в тонком приповерхностном слое является необходимым условием образования прочного ее соединения с формируемым покрытием.

Таким образом, химическое взаимодействие высокоскоростных частиц между собой (в объеме покрытия) и с подложкой (когезия и адгезия), очень сложно по механизму и мало изучено. Это объясняется тем, что оно обладает высокой степенью аномальности, реализуется на уровне кристаллических решеток (молекул и атомов материала) за крайне малое время ( $10^{-6}$ ... $10^{-7}$  с) [29, 35].

Поэтому анализ химического взаимодействия частиц с подложкой и между собой в случае создания покрытий НТГДМ-технологией должен стать предметом дальнейших научных исследований.

Как отмечалось, наиболее важными характеристиками покрытий является адгезия и когезия. Анализ экспериментальных исследований данной работы, а также ряда публикаций [118, 129], позволил установить, что, как и при формировании плазменных покрытий, покрытия, полученные НТГДМ-технологией, образуются за счет возникновения химических и механических связей.

Математическая модель этого процесса может быть представлена уравнением химической кинетики в виде [29]:

$$\frac{dN}{d\tau} = (N_0 - N) \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T_k}\right), \quad (4.13)$$

где  $T_k$  – температура в зоне контакта;  $N_0$  – общее число атомов в зоне контакта,  $N$  – число атомов, вступивших в химическую связь,  $\nu$  – частота собственных колебаний атомов ( $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ),  $E_a$  – энергия активации процесса,  $k$  – постоянная Больцмана.

Решение уравнения (4.13) имеет вид:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \exp\left[\nu \cdot \tau \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T_k}\right)\right], \quad (4.14)$$

Уравнение в форме (4.14) неудобно применять в инженерной практике, поскольку неизвестно точное значение  $E_a$  и ряд других параметров процесса формирования покрытия. Поэтому оценку температуры  $T_k$  и давления  $P_k$  в зоне удара (контакта) целесообразнее проводить, анализируя энергетические процессы, сопутствующие взаимодействию частицы с подложкой.

### 4.3. Динамика удара твердой частицы о поверхность

Прежде всего, следует отметить, что динамика удара твердой частицы о подложку принципиально отличается от динамики удара жидкой частицы. Анализ удара жидкой частицы о поверхность показал [119, 132] что в гидродинамике удара возникают два рода давления:

– напорное или динамическое давление:

$$P_{\text{дин}} = \frac{\rho_p \cdot V_p^2}{2};$$

– ударное, импульсное давление  $P_{\text{уд}}$  обусловленное возникновением гидравлического удара в объеме жидкой капли:

$$P_{\text{уд}} \sim \frac{\rho_p \cdot a_{\text{зв}} \cdot V_p}{2}.$$

Импульсное давление  $P_{\text{уд}}$  является результатом действия упругих волн сжатия (ударных волн), возникающих в объеме жидкой капли.

При взаимодействии твердых частиц с преградой  $P_{\text{уд}}$  отсутствует, так как гидроудар не реализуется, и в зоне контакта

при ударе действует только напорное, динамическое давление. Действие напорного давления определяет длительность удара  $\tau_{\text{уд}}$ .

В НТГДМ-технология при скоростях частиц, достигающих значений  $V_p = 600..1200 \text{ м/с}$ , динамическое давление в зоне контакта может достигать максимальных уровней порядка  $\sim 10^{10} \text{ Па}$ , что значительно превосходит предельные значения механических свойств большинства металлов. Установлено, что ударное действие динамического давления приводит к дроблению отдельных частиц, а также снижению энергии активации на величину, пропорциональную уровню давления. Отмеченный комплекс факторов обеспечивает прочное соединение как частиц с подложкой (адгезия), так и частиц между собой в объеме покрытия (когезия). Это объясняется тем, что динамическое давление по своей природе оказывает существенное влияние на энергию активации поверхностей частиц и подложки в зоне соударения, что способствует образованию прочных химических связей [34].

Как известно, уровень среднего динамического давления на площади пятна контакта можно оценить по формуле [122, 123]:

$$p_{\text{дин}} = \frac{\rho_p \cdot V_p^2}{2}. \quad (4.15)$$

Например, при взаимодействии частицы алюминия на подложку со скоростью  $V_p = 500 \text{ м/с}$ , величина динамического давления в пятне контакта составит  $p_{\text{дин}} = 340 \text{ МПа}$ .

#### 4.3.1. Механическое дробление частиц при ударе

При нанесении покрытий НТГДМ-технологией соударение частиц с подложкой приводит к их взаимной сдвиговой деформации, активизации сопряженных поверхностей (включая очистку поверхности от окисных и других пленок), физическому взаимодействию за счет высокого напорного давления. Вследствие диссипации кинетической энергии осуществляется значительное повышение локальной температуры частицы и подложки в зоне удара. Это обеспечивает высокий уровень адгезионных и когезионных свойств, а также его деформационное упрочнение по всей толщине слоя покрытия.

Как известно, ударное приложение нагрузки вызывает образование в твердом теле ударных волн, их интерференцию [116, 118, 129]. Все эти сложные теплофизические процессы вызывают деформацию и дробление исходных частиц при ударе, т.е. повышает степень дисперсности порошка в покрытии. Процесс дробления частиц при ударе о подложку обнаружен в результате структурного анализа покрытий, сформированных частицами значительных размеров ( $d_p > 20$  мкм) [141].

На шлифах под микроскопом видно большое количество мелких кусочков субмикронного диапазона, которые заполняют промежутки между более крупными частицами, существенно увеличивая среднюю плотность покрытий и когезию.

Результаты исследования процесса дробления разнородных частиц при ударе о подложку приведено на рис.4.3–4.6, а также и в табл.8

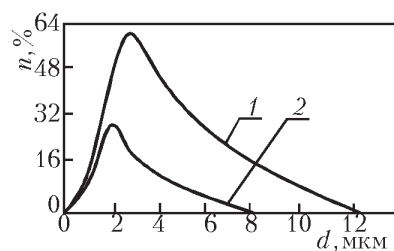


Рис.4.3. Изменение дисперсности частиц цинка при ударе:  
1 – в исходном порошке, 2 – в покрытии, после удара о подложку

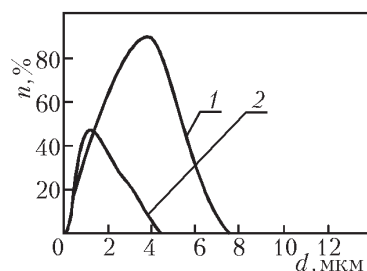


Рис.4.4. Изменение дисперсности частиц меди при ударе.  
1 – в исходном порошке, 2 – в покрытии, после удара о подложку

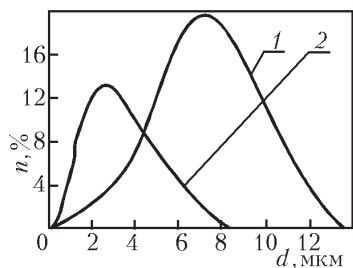


Рис.4.5. Изменение дисперсности частиц железа при ударе:  
1 – в исходном порошке, 2 – в покрытии, после удара о подложку

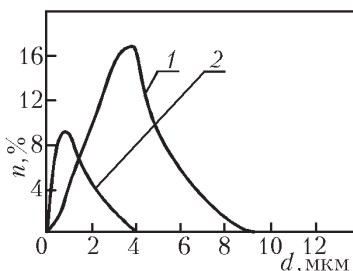


Рис.4.6. Изменение дисперсности частиц никеля при ударе:  
1 – в исходном порошке, 2 – в покрытии, после удара о подложку

Таблица 8

Относительное повышение дисперсности частиц  $N^*$  после удара по сравнению с дисперсностью исходного порошка

Тип покрытия	$N^*$ раз	Тип покрытия	$N^*$ раз
Cu	2,7	Co	1,3
Fe	2,3	Al	1,02
Ni	3,3	Zn	1,25

#### 4.3.2. Изменение механических свойств материала частиц при ударе

Металлографические исследования, проведенные на микроскопах типа МИМ-7 и НЕОФОТ, выявили четкое геометрическое соответствие границ раздела между частицами в покрытии [141]. Этот факт указывает на наличие согласованной пластической деформации частиц в момент соударения. При этом установлено, что более тяжелые частицы диаметром более 30 мкм практически не изменяют свою форму по сравнению с исходной (форма преимущественно сферическая), частицы меньших размеров деформируются, меняя свою сферическую форму на сфероидную. Согласно данным рентгеноструктурного анализа покрытий, полученным на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2, физическая ширина рентгеновских линий (за исключением цинка) несколько возрастает по сравнению с таковыми у исходных частиц порошка. Однако микроискажения и размер областей когерентного рассеяния практически соответствуют исходной недеформированной отожженной структуре частиц. Плотность дислокаций при этом увеличивается на один, два порядка и составляет  $\sim 10^{10}$  см<sup>-2</sup>.

Этот несколько необычный результат можно, по-видимому, объяснить механизмом высокоскоростной деформации, сопровождающейся, с одной стороны, нагревом частиц при адиабатическом сжатии, а с другой, развитием процесса дробления частиц, обусловленного релаксацией поверхностного напряжения при ударе [119, 132].

Исходя из этого, определим уровни динамического давления при соударении разнородных частиц с подложкой из сплава Д16.

Для проведения расчетной процедуры воспользуемся следующей формулой [34]:

$$P_{\text{дин}} = \frac{\rho_p \cdot a_p \cdot V_p}{1 + (\rho_p \cdot a_p / \rho_{\text{подл}} \cdot a_{\text{подл}})}, \quad (4.16)$$

где  $\rho_p$ ,  $\rho_{\text{подл}}$ ,  $a_p$ ,  $a_{\text{подл}}$  — плотности и скорости звука материалов частицы и подложки, соответственно,  $V_p$  — скорость частицы в момент удара о подложку.

Соотношение (4.16) получено с использованием положений физики твердого тела. Оно удобно при расчетах в связи с доступностью исходных данных. Результаты расчета уровней динамического давления при соударении частиц из разного рода металлов с подложкой (сплав Д16) приведены в табл.9. Скорость частиц в момент удара  $V_p = 600$  м/с.

Таблица 9

Давление в пятне контакта при соударении частиц с подложкой

Материал частицы	Fe	Co	Al	Cu	Zn	Ni
Давление, ГПа	13,81	12,76	5,11	10,0	7,93	12,7

Все приведенные в таблице значения давлений превышают величину предела текучести Гюгонио для выбранных материалов. Динамический предел текучести для большинства металлов изменяется в интервале 0,1...2,5 ГПа. Например, для железа  $P_{\text{дин}} = 0,61$  ГПа, для сплава Д16 —  $P_{\text{дин}} = 0,54$  ГПа [121]. Следовательно, при скорости частиц  $V_p = 600$  м/с и все виды частиц, используемые в расчете, а также и подложка пластически деформируются. При этом под действием ударных волн повышается плотность дислокаций и создаются необходимые предпосылки для формирования высоких адгезионных и когезионных свойств покрытий, так как образование химических связей между атомами сопрягающихся поверхностей происходит в местах выхода на поверхность контакта дислокаций [122, 123, 124].

Установлено, что в процессе удара частиц с указанной скоростью о подложку, повышение их среднемассовой температуры незначительное. Расчеты показывают, что при уровне динамического давления  $P_{\text{дин}} = 10$  ГПа повышение среднемассовой температуры частиц из Fe, Cu и Ni осуществляется на 70, 63 и 48 градусов, соответственно. Для частицы из Al и динамическом давлении  $P_{\text{дин}} = 5$  ГПа среднемассовая температура частицы увеличивается на 50 градусов. Следует заметить, что полученные расчетом уровни повышения среднемассовой

температуры частиц  $\bar{T}_p$  не соответствуют значениям локальных температур  $T_{\text{конт}}$ , которые реализуются в пятне контакта в момент удара. Очевидно,  $\bar{T}_p \ll T_{\text{конт}}$ , однако, проверить эту гипотезу экспериментально сегодня не представляется возможным.

Уровни динамических давлений при соударении столь высоки, что в процессе удара осуществляется деформационное упрочнение материала частицы. Это подтверждается исследованиями по оценке микротвердостей частиц исходных порошков и покрытий, проведенными на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2 Н. Результаты оценки микротвердостей частиц исходных порошков и покрытий приведены в табл.10.

Таблица 10

Значения микротвердости исходных материалов порошка и синтезированных из них покрытий

Материал частицы	Тип кристаллической решетки	Микротвердость исходного материала, МПа	Микротвердость покрытия, МПа	Процентное соотношение микротвердостей, %
Zn	ГПУ	400	650	163
Al	ГЦК	300	550	183
Cu	ГЦК	600	1000	167
Cr	ОЦК	1150	2900	252
Fe	ОЦК	750	2100	280
Ni	ГЦК	1150	1800	156
Co	ГПУ	1150	3200	243

Обнаруженное повышение микротвердости покрытия, синтезируемого НТГДМ-технологией, оказалось термически стабильным и сохраняется после их продолжительного отжига при температурах, превышающих температуру рекристаллизации материалов покрытий. Результаты исследования приведены в табл.11.

Как видно, прослеживается стабильность уровней микротвердости исследованных покрытий даже при значительных температурах. Физическую природу обнаруженного явления нельзя однозначно объяснить, так называемым, механизмом «наклепа». Подтверждение этому является тот факт, что аналогичная стабильность микротвердостей не обнаружена при исследовании покрытий, полученных другими альтернативными методами. Так, например, в покрытии из никеля, образованном плазменным методом при уровне динамического

давления  $P_{\text{дин}} = 7$  ГПа, заметное падение микротвердости (на 10 единиц HV) отмечалось при температуре 900К и времени экспозиции в течение 30 минут [125]. Очевидно, этот эффект связан с процессами рекристаллизации.

Таблице 11

**Микротвердость газодинамических покрытий после отжига в течении одного часа при различных температурах**

Тип покрытия	Температура, °С									
	20	100	200	300	400	500	700	800	900	1000
Микротвердость металлов, МПа										
Zn	650	650	650	650	–	–	–	–	–	–
Al	550	550	550	550	550	550	–	–	–	–
Cu	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	–
Cr	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900	2900
Fe	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100	2100
Ni	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800
Co	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200	3200

Покрытие из меди, синтезированное детонационным методом при уровне динамического давления  $P_{\text{дин}} = 10,5$  ГПа, практически полностью рекристаллизовывалось за 1 час при температуре 700К. В то же время, медное покрытие на сплаве Д16, полученное плазменным методом, после отжига при различных температурах в течение 1 часа начинает терять прочностные свойства уже при 600К [129].

Следовательно, процесс термической стабильности микротвердости покрытий, созданных НТГДМ-технологией специфичен и он обусловлен не сверхбыстрым охлаждением частиц в момент формирования покрытия ( $\sim 10^{11}$  град/с), а характером ударно-волновых воздействий при их формировании.

В покрытиях, созданных НТГДМ-технологией, эффект «наклпша» на значительную глубину обнаружен не только на материале покрытия, но и на материале подложки. Это подтверждается результатами механических испытаний стандартных для меди образцов без покрытия и с покрытием из карбида ниобия NbC толщиной 40мкм при температуре жидкого водорода и нормальных условиях. Результаты испытаний представлены в табл.12.

Таблица 12

**Результаты испытаний на статическую прочность стандартных медных образцов без покрытия и с покрытием из NbC**

Род образца	Температура испытаний	Предел прочности	Предел текучести	Модуль упругости	Относительное удлинение
	К	МПа	МПа	ГПа	%
Без покрытия	20	376	127	100	80
	300	288	86	98	85
с покрытием	20	448	328	157	47
	300	440	317	154	49

Трудно предположить, что сравнительно тонкий поверхностный слой толщиной 40 мкм может существенно влиять на статическую прочность медного образца диаметром 5 мм. Однако, как следует из приведенных в таблице данных, покрытия на образцах заметно увеличивают статические характеристики меди. Например, предел прочности меди с покрытием при температуре 20К увеличивается на 19%, предел текучести в 2,58 раза, модуль упругости на 57%.

При температуре 300К указанные характеристики увеличиваются на 52%, в 3,69 раза и на 57%, соответственно. Характеристики пластичности при этом понижаются, но остаются на достаточно высоком уровне, вполне соответствующим конструкционному материалу.

Отмеченное положительное влияние тонких покрытий на статические характеристики определяются динамикой удара, являющегося неотъемлемой составляющей процесса формирования покрытий НТГДМ-технологией. Можно предположить, что сверхинтенсивная динамика удара в НТГДМ-технологии инициирует в зоне удара локальные фазовые превращения с возможным образованием новых сплавов из разных металлов.

Дальнейшее изучение физической природы этого механизма должно стать предметом последующих исследований. Актуальность и перспективность этих исследований должна быть связана, главным образом, с дальнейшим развитием мобильного метода синтеза защитных покрытий с заданными свойствами, которым является НТГДМ-технология.

Из физики твердого тела известно, что фазовые превращения, могут вызываться ударными волнами, возникающими в объеме тела при ударе частицы о подложку. Выделяют на три типа таких превращений:

- когерентные (по механизму мантерситного превращения);
- связанные с плавлением вещества в пятне соударения;
- вызываемые действием остаточных температур.

К превращением второго типа можно отнести, например, получение  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  фаз латуней, синтезируемых НТГДМ-технологией в процессе формирования цинкового покрытия на медной подложке. Как известно, указанные фазы образуются при высоких температурах, а это означает, что они не могли быть синтезированы вследствие кристаллизации расплава [118, 127–130].

Таким образом можно предположить, что при формировании покрытий НТГДМ-технологией быстрые процессы твердофазной диффузии протекают непосредственно во время ударных нагрузок.

Правомерность существования такой гипотезы подтверждается следующими обстоятельствами. Известно [128, 129], что реализация твердофазной диффузии для указанных ранее пар материалов возможна только при уровнях ударной волны, превышающей 40 ГПа в то время, как в условиях данного эксперимента давление во фронте ударной волны не превышало 6...10 ГПа. Интенсификация массообмена в таком случае возможна вследствие сочетания процессов высокоскоростной деформации и полиморфных превращений (все указанные интерметаллиды полиморфны).

Известно, что в интервале температур полиморфных превращений коэффициенты взаимной диффузии компонентов в фазе возрастают на несколько порядков [116]. Кроме того, известно также [116], что ударное сжатие веществ способствует протеканию в них быстрых диффузионных процессов непосредственно во время ударно-волновых воздействий.

Для установления этого факта проведен анализ оценки диффузионных процессов при формировании покрытий НТГДМ-технологией. В частности, исследовалась структура покрытий, формирующихся в системе Ni-Cu.

С этой целью изучались:

- искажения поверхности подложки в результате удара частиц;
- глубина проникновения материала частиц в подложку и материала подложки в слой частиц;
- состояние вещества в зоне взаимодействия и др.

Анализ проводился на базе следующей концепции. В каждом ударном процессе уровень поверхностного напряжения должен быть выше некоего энергетического барьера, который зависит от температуры тела. Поэтому термическая активация тела должна способствовать прохождению этих процессов. Энергия, которую необходимо получить за счет термической активации, должна быть равна работе поверхностного напряжения. Обозначим эту необходимую энергию через  $U$ , которая является функцией поверхностного напряжения  $\tau_w$ , т.е.  $U = f(\tau_w)$ . Предположим также, что при ударе возникает  $N$  дислокаций на некоем участке  $x$  в объеме тела. В процессе пластической деформации, эти дислокации перемещаются на длину  $L$ . Тогда скорость пластической деформации можно представить в виде [129]:

$$\dot{\epsilon} = \nu \cdot N \cdot x \cdot L \cdot b \cdot \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (4.17)$$

где  $\nu$  – частотный фактор, величина, меньшая, чем частота колебаний атомов, так как участок дислокаций включает конечное число атомов,  $b$  – вектор Бюргера,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – температура.

Продифференцировав (4.17) и преобразовав, можно получить:

$$\frac{\partial \tau_w / \partial T}{\partial \tau_w / \partial \dot{\epsilon}} = \frac{\dot{\epsilon}}{T} \ln\left(\frac{\nu \cdot N \cdot x \cdot L \cdot b}{\dot{\epsilon}}\right). \quad (4.18)$$

Упростим выражение (4.18), пренебрегая влиянием температуры на величины  $U$  и  $N$ . В действительности же эти величины должны меняться с температурой, так как при изменении температуры меняются межатомные расстояния и, следовательно, модули упругости. По оценкам, вносимая при этом ошибка, не превышает 10%.

Из уравнения (4.18) следует, что с увеличением скорости деформации понижается температура, при которой реализуется термическая активация процесса пластической деформации. Последнее должно приводить к повышению прочности материала при увеличении скорости деформации.

При скоростях деформации, соответствующих процессу взрыва, возникают условия, связанные с тем, что пластическое

течение происходит только тогда, когда через данный участок металла проходит ударная волна. При этом сопротивление движению дислокаций беспредельно возрастает по мере того, как их скорость перемещения приближается к критической величине, близкой к скорости звука в металлах. Следовательно, выше определенного предела единственной возможностью для увеличения скорости деформации является увеличение количества дислокаций, способных к перемещению.

Как известно, существует различие в свойствах металлов, обладающих разными кристаллическими структурами – ОЦК, ГЦК или ГПУ. Так, например, для железа, обладающего ОЦК кристаллической решеткой, величина комплекса  $\ln\left(\frac{v \cdot N \cdot x \cdot L \cdot b}{\dot{\epsilon}}\right) = 28$ , в то время как для металлов с ГЦК решеткой этот комплекс составляет около 14. Среднее значение скорости пластической деформации  $\dot{\epsilon}$  в экспериментах данной работы составляло  $\dot{\epsilon} \approx 10^{-3,5}$  1/с, деформаций за одну секунду. Следовательно, для железа величина комплекса  $(v \cdot N \cdot x \cdot L \cdot b) = 1,6 \cdot 10^8$ , а для металлов с решеткой ГЦК-комплекс равен всего лишь  $\sim 400$ .

Как следует из проведенного анализа, комплекс  $(v \cdot N \cdot x \cdot L \cdot b)$  является некоей характеристикой, определяющей процесс пластической деформации твердого тела при ударе. Используя этот комплекс, можно оценить количество дислокаций, возникающих в металлах при пластической деформации. Покажем это.

Экспериментально установлено, что плотность дислокаций  $\rho_{\text{дис}}$  в частице порошка из железа, обладающего ОЦК, после деформации составляет  $\rho_{\text{дис}} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ м}^{-2}$ .

Предположим, что в процессе пластической деформации железа, вызванной ударом частицы о поверхность, сила Пайерлса [118] реализует малые петли дислокаций, примерно по 10 атомов в каждой, которые перемещаются на расстояние  $d \approx 10^{-6}$  м. Тогда для железа общее количество точек, в которых могут возникнуть дислокации, составляет:

$$N = \frac{\rho_{\text{дис}}}{10d} \approx 5 \cdot 10^6 \text{ м}^{-3}.$$

Если частотный фактор  $\nu$  принять равным  $\nu = 10^{10} \text{ с}^{-1}$ , а  $d = 2,2 \cdot 10^{-10}$  м, то длина распространения дислокаций  $L = 10^{-7}$  м. Эта величина имеет тот же порядок, что и размер деформированной частицы после удара. В то же время это соответствует среднему расстоянию между соседними точками дислокаций.

Если проанализировать подобным образом скорость деформации в металлах с ГЦК и ГПУ, то обнаруживается, что чувствительность к увеличению скорости деформации и, следовательно, к увеличению прочности соединений у металлов с ОЦК выше, чем у металлов с ГЦК и с ГПУ. Однако следует иметь в виду, что способность к пластификации у металлов с ГЦК выше, чем у металлов с ОЦК. Это подкрепляется данными по диспергированию частиц, представленными в табл.4.1. Медь и никель, имеющие ГЦК, обладают большей степенью диспергирования, нежели железо и кобальт ОЦК. Что касается алюминия и цинка, то их диспергирование не укладывается в эту закономерность, так как формирование покрытия на их основе реализуется по механизму жидкофазного соединения вследствие легкоплавкости этих элементов.

Анализ показывает, что плотность дислокаций при формировании покрытий НТГДМ-технологией, как минимум, на порядок меньше, чем, например, при сварке взрывом или детонационном газодинамическом методе нанесения покрытий. В то же время адгезионные и когезионные свойства покрытий в случае НТГДМ-технологии практически не уступают таковым при сварке взрывом и детонационном методе. Очевидно, это объясняется механизмом формирования покрытий НТГДМ-технологией и, в частности, динамикой удара частицы о подложку. С другой стороны, плотность дислокаций в частицах покрытия в экспериментах увеличивалась по сравнению с исходной всего на  $\sim 2$  порядка, а величина деформации частиц существенна (см. табл.4.1). Поэтому можно предположить, что в области скоростей деформации, близких к скорости звука в металлах (НТГДМ-технология), механизм пластической деформации определяется не столько плотностью подвижных дислокаций, сколько скоростью генерации дислокаций,  $\dot{\rho}$ , которая равна [116]:



$$\dot{\epsilon} = \alpha \cdot b \cdot \dot{\rho} \cdot d, \quad (4.19)$$

где  $\dot{\epsilon}$  – скорость пластической деформации металла,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\alpha$  – коэффициент, учитывающий угол между направлением перемещения дислокаций и направлением действия внешнего усилия;  $d$  – глубина перемещения дислокаций  $d = u \cdot \tau$ , где  $\tau$  – время действия импульса ударной волны,  $u$  – скорость перемещения дислокации.

Оценка скорости зарождения дислокаций в подложке из алюминия проведена с использованием данных, полученных в экспериментах данной работы. Установлено, что при времени воздействия импульса ударной волны, равном  $10^{-6} \dots 10^{-7}$  с,  $\dot{\rho} = 5 \cdot 10^{13} \text{ 1/м}^2 \cdot \text{с}$ . Скорость зарождения дислокаций  $\dot{\rho}$ , рассчитанная с использованием соотношения (4.19) оказалось равной  $\dot{\rho} = 3 \cdot 10^{14} \text{ 1/м}^2 \cdot \text{с}$ .

В работе определены значения пределов прочности и текучести алюминиевых покрытий, отделенных от подложки. Уровни этих параметров оказались равными 132 и 66 МПа, соответственно. Как известно (справочные данные), эталонное значение предела прочности у отожженного алюминия (монокристаллического образца) соответствует 60 МПа, т.е. более, чем вдвое ниже, чем у покрытия, полученного НТГДМ-технологией.

Таким образом, проведенный анализ показал, что динамика удара твердой частицы о поверхность играет определяющую роль в процессе формирования покрытий НТГДМ-технологией. Дальнейшее более глубокое исследование механизма этого процесса позволит получить разнофункциональные покрытия высокого качества.

#### 4.4. Уравнение баланса энергии в зоне удара частицы с подложкой

В символах уравнение баланса энергии в зоне удара можно представить в виде (см. формулу 4.5):

$$E_{\text{кин. п}} = E_{\text{деф. п}} + E_{\text{деф. под}} + E_{\text{наг. п}} + E_{\text{наг. под}}$$

В уравнении (4.5) в явном виде не учтена энергия нагрева частиц в потоке газа-носителя, а также энергия нагрева подложки газовым потоком. Это объясняется тем, что указанные виды энергий учитываются в уравнении баланса параметрами,

характеризующими механические свойства материалов частиц и подложки (см. ниже).

Раскроем физическую сущность и представим математическое описание каждого из членов в (4.5).

##### 4.4.1. Энергия частицы

Кинетическая энергия частицы в момент удара определяется массой  $m_p$  и скоростью частицы  $V_p$  и представляется в виде:

$$E_{\text{кин. п}} = \frac{m_p \cdot V_p^2}{2}. \quad (4.20)$$

##### 4.4.2. Энергия деформации частицы

Это энергия, затраченная на пластическую деформацию частицы при ударе о подложку, т.е. энергия, затраченная на изменение формы частицы от сферической до близкой к эллипсоидной (сфероидной). Форма, близкая к эллипсоидной, которую принимает частица в момент удара о подложку, установлена визуальным изучением шлифов покрытий металлов при их многократном увеличении. Оказалось, что форма деформированных частиц, образующих покрытие, в большинстве случаев близка к эллипсоидной (рис.4.7).

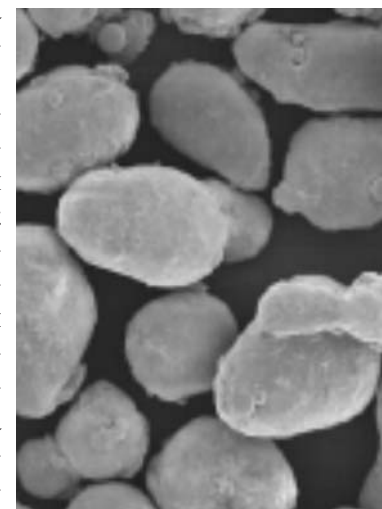


Рис.4.7. Форма деформированных частиц при формировании покрытия

Так как при ударе частица проникает в подложку на незначительную глубину, то логично предположить, что процесс деформации частицы в основном сопровождается сжатием частицы и ее растеканием по поверхности. В этом случае правомерно считать, что растекание частицы происходит свободно, без сопротивления внешней среды [42, 132].

Таким образом, определяющим механическим процессом в этом случае является процесс растекания, а не сжатия. Это значит, что энергия деформации частицы затрачивается на преодоление сил сопротивления текучести при деформации ее

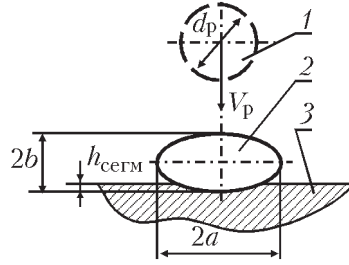


Рис.4.8. Деформации металлической частицы при ударе о твердую поверхность (подложку):

1 – форма частицы до удара,  $R_{сф}$  – радиус,  $V_p$  – скорость частицы в момент удара о подложку, 2 – сегментальная форма частицы после удара,  $d_{деф.}$  –  $2b$ -диаметр сегмента,  $h_{сегм}$  – глубина проникновения частицы 1 в подложку 3

поверхности от исходной сферической формы (диаметра)  $d_p$  до сфероида (высота  $2b$ ) (рис.4.8).

Исходя из сказанного, энергию деформации частицы можно записать в виде:

$$E_{деф.р} = \sigma_T \cdot \Delta F_p (d_p - 2b_p), \quad (4.21)$$

где  $\sigma_T$  – предел текучести материала частицы,  $\Delta F_p$  – изменение площади боковой поверхности частицы за счет деформации при ударе о подложку.

Очевидно,  $\Delta F_p = F_{эл} - F_{сф}$ . В свою очередь, боковая поверхность частицы сферической формы  $F_{сф} = \pi d_{сф}^2$ , а боковая поверхность эллипсоида равна:

$$F_{эл} = 2\pi a^2 + \frac{b^2}{\alpha} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha},$$

$$\text{где } \alpha = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}}.$$

Преобразовав, получим:

$$\Delta F_p = \pi \left[ 2a^2 + \frac{b^2}{\alpha} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} - d_{сф}^2 \right] \quad (4.22)$$

Подставив (4.22) в (4.21), получим:

$$E_{деф.р} = \pi d_p \cdot \sigma_T \left[ 2a^2 + \frac{b^2}{\alpha} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} - d_{сф}^2 \right] (1 - \varepsilon), \quad (4.23)$$

где  $\varepsilon = \frac{2b}{d_p}$  – степень деформации частицы при ударе,  $2a$  и  $2b$  –

большая и малая оси сфероида, соответственно.

#### 4.4.3. Энергия деформации подложки

Это энергия, затрачиваемая на деформацию подложки. Физическим процессом при этом является пластическое сжатие материала подложки. Величина этой энергии определяется, главным образом, двумя факторами.

Глубиной проникновения частицы в тело подложки  $h_{сегм}$  (рис.4.8) и силой сопротивления сжатию материала подложки  $\bar{P}_{сопр}$ . В таком случае имеем:

$$E_{деф. подл} = \bar{P}_{сопр} \cdot h_{сегм}. \quad (4.24)$$

Для приближенной оценки величины  $h_{сегм}$  обратимся к одному из положений физики твердого тела, а именно к задаче определения твердости материалов по Бринеллю методом сферы [133]. В этом методе, как известно, применяется сфера, изготовленная из материала высокой твердости, чтобы исключить ее деформацию при ударе о подложку.

Очевидно, метод сферы Бринелля можно применить и к процессу формирования покрытий НТГДМ-технологией, поскольку проникновение частицы в тело подложки в этом процессе реализуется в основном на начальной стадии взаимодействия частицы с подложкой, когда деформация падающей частицы еще не существенная. При последующем развитии удара, частица сильно деформируется. Последнее вызывает резкое увеличение площади контакта частицы с подложкой, т.е. резкое увеличение сопротивления проникновению деформированной частицы в тело подложки. Это мгновенно тормозит процесс проникновения частицы в тело подложки. В силу указанного, можно с высокой достоверностью считать, что глубина проникновения  $h_{сегм}$  частицы в тело подложки реализуется на начальной стадии удара. В таком случае, согласно Бринеллю имеем:

$$H_\beta = \frac{\bar{P}_{сопр}}{\pi d_p (d_p - \sqrt{d_p^2 - d_{сегм}^2})}, \quad (4.25)$$

где  $\bar{P}_{\text{сопр}}$  – усредненная сила сопротивления, приложенная к частице со стороны подложки;  $d_p$  – диаметр частицы;  $d_{\text{сегм}}$  – диаметр сегмента (углубления).

Используя далее (4.25), получим:

$$\bar{P}_{\text{сопр}} = \pi d_p (d_p - \sqrt{d_p^2 - d_{\text{сегм}}^2}) H_{\beta}. \quad (4.26)$$

На рис.4.9 представлена геометрическая модель взаимодействия частицы с подложкой в начальный момент удара.

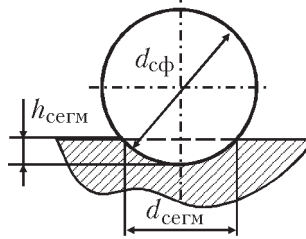


Рис.4.9. Определения микротвердости материала по Бринеллю:

$h_{\text{сегм}}$  – глубина проникновения частицы в подложку,  
 $d_{\text{сф}}$  – диаметр частицы перед ударом

Тогда, для оценки глубины проникания частицы в материал, просто записать выражение в виде:

$$h_{\text{сегм}} = \frac{d_{\text{сф}} - \sqrt{d_{\text{сф}}^2 - d_{\text{сегм}}^2}}{2}, \quad (4.27)$$

где  $d_{\text{сф}} = d_p$  – диаметр частицы.

Используя (4.27) преобразуем (4.26) к виду:

$$\bar{P}_{\text{сопр}} = 2\pi h_{\text{сегм}} \cdot d_p \cdot H_{\beta}. \quad (4.28)$$

Подставив (4.28) в (4.24), окончательно получим:

$$E_{\text{деф. подл}} = 2\pi h_{\text{сегм}}^2 \cdot d_p \cdot H_{\beta}. \quad (4.29)$$

#### 4.4.4. Энергия нагрева частицы и подложки

Энергии, затраченные на нагревание частицы  $E_{\text{наг. п}}$  и подложки  $E_{\text{наг. под}}$ , можно представить в следующем виде.

– для частицы:

$$E_{\text{наг. п}} = m_{\tau, \text{п}} \cdot c_p (\bar{T}_{\tau, \text{п}} - T_{\text{нач. п}}), \quad (4.30)$$

где  $m_{\tau, \text{п}}$  – доля прогретой массы частицы за время удара  $\tau$ ,  $\bar{T}_{\tau, \text{п}}$  – среднемассовая температура прогретого участка частицы,  $c_p$  – удельная теплоемкость материала частицы при температуре  $\bar{T}_{\tau, \text{п}}$ ;  $T_{\text{нач. п}}$  – средняя температура частицы перед ударом;  
– для подложки:

$$E_{\text{наг. подл}} = m_{\tau, \text{подл}} \cdot c_{\text{подл}} (\bar{T}_{\tau, \text{подл}} - T_{\text{нач. подл}}), \quad (4.31)$$

где  $m_{\tau, \text{подл}}$  – доля прогретой массы подложки за время удара  $\tau$ ,  $\bar{T}_{\tau, \text{подл}}$  – среднемассовая температура прогретого участка подложки,  $c_{\text{подл}}$  – удельная теплоемкость материала подложки при температуре  $\bar{T}_{\tau, \text{подл}}$ ,  $T_{\text{нач. подл}}$  – температура подложки перед ударом.

Из теории нестационарной теплопроводности известно, что длина, на которую распространится температурная волна за время нагрева (время экспозиции)  $\tau$ , определяется в виде  $\delta = \sqrt{a \cdot \tau}$ , где  $a$  – коэффициент температуропроводности тела.

Тогда для процесса прогрева частицы за время удара (рис.4.10) имеем:

$$\delta_p = \sqrt{a_p \cdot \tau_{\text{уд}}}, \quad (4.32)$$

где  $\tau_{\text{уд}}$  – время удара, т.е. время, в течение которого частица деформируется от сферической формы до сфероидной,  $a_p$  – коэффициент температуропроводности материала частицы.

Для процесса прогрева подложки (рис.4.10) имеем:

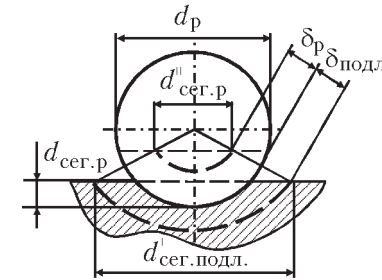


Рис.4.10. Схема прогрева частицы и подложки при их взаимодействии.

$d_p$  – исходный диаметр частицы,  $h_{\text{сегм}}$  – глубина проникновения частицы в подложку,  $d'_{\text{сег. подл.}}$  – диаметр сегмента деформации подложки,  $d'_{\text{сег. п}}$  – диаметр прогретого сегмента частицы,  $d'_{\text{сег. п}}$  – диаметр непрогретого сегмента частицы,  $d'_{\text{сег. подл.}}$  – диаметр прогретого сегмента подложки,  $\delta_p$  – глубина прогрева частицы,  $\delta_{\text{подл.}}$  – глубина прогрева подложки

$$\delta_{\text{подл.}} = \sqrt{a_{\text{подл.}} \cdot \tau_{\text{уд.}}} \quad (4.33)$$

Далее, используя (4.32) и (4.34) и рис.4.10, определим массы прогретых участков частицы и подложки.

Для частицы:

$$m_{\tau, \text{р}} = V_{\text{пр. р}} \cdot \rho_{\text{р}}, \quad (4.34)$$

где  $V_{\text{пр. р}}$  – объем прогретого сегмента частицы,  $\rho_{\text{р}}$  – плотность материала частицы.

Для подложки:

$$m_{\tau, \text{подл.}} = V_{\text{пр. подл.}} \cdot \rho_{\text{подл.}} \quad (4.35)$$

где  $V_{\text{пр. подл.}}$  – объем прогретого участка подложки,  $\rho_{\text{подл.}}$  – плотность материала подложки.

В дальнейшем, с целью упрощения процедуры аналитических выкладок, будем считать, что форма частицы в момент прогрева сферическая. Очевидно, объем прогретого участка частицы (рис.4.10)  $V_{\text{пр. час}}$  можно представить в виде:

$$V_{\text{пр. р}} = V'_{\text{пр. сег}} - V''_{\text{непр. сег}}, \quad (4.36)$$

где  $V'$  – объем прогретого сегмента частицы с диаметром основания  $d_{\text{р}}$ ,  $V''_{\text{непр. сег}}$  – объем непрогретого сегмента частицы с диаметром основания  $d''_{\text{сег. р}}$ . Тогда имеем:

$$V'_{\text{сег. р}} = \frac{1}{3} \pi h_{\text{сег}}^2 (3R_{\text{р}} - h_{\text{сег}}), \quad (4.37)$$

а также:

$$V''_{\text{непр. сег}} = \frac{1}{3} \pi \{ (h_{\text{сег}} - \delta_{\text{р}}) [3(R_{\text{р}} - \delta_{\text{р}}) - (h_{\text{сег}} - \delta_{\text{р}})] \}, \quad (4.38)$$

где  $\delta_{\text{р}}$  – толщина прогретого слоя частицы за время удара  $\tau_{\text{уд.}}$ . Преобразовав (4.38) с учетом (4.32) и малости значений  $h_{\text{сег}}$  и  $\delta_{\text{р}}$ , получим:

$$V''_{\text{непр. сег.}} = \pi R_{\text{р}} (h_{\text{сег.}} - \delta_{\text{р}})^2. \quad (4.39)$$

Подставив (4.37) и (4.39) в (4.36), окончательно получим:

$$V_{\text{пр. р}} = 2\pi R_{\text{р}} \cdot \delta_{\text{р}} (h_{\text{сег.}} - \delta_{\text{р}}). \quad (4.40)$$

В итоге, с учетом (4.37) и (4.39) соотношение (4.34) принимает вид:

$$m_{\tau, \text{р}} = 2\pi R_{\text{р}} \cdot \delta_{\text{р}} (h_{\text{сег.}} - \delta_{\text{р}}) \cdot \rho_{\text{р}}. \quad (4.41)$$

Далее, согласно рис.4.9, объем прогретого участка подложки  $V_{\text{пр. подл.}}$  можно представить в виде:

$$V'_{\text{пр. подл.}} = V_{\text{сег. подл.}} - V'_{\text{сег. р}}, \quad (4.42)$$

где  $V'_{\text{сег. р}}$  представлено соотношением (4.37), а  $V_{\text{сег. подл.}}$  – объем прогретого сегмента подложки с диаметром основания  $d'_{\text{сег. подл.}}$ .

Или:

$$V_{\text{сег. подл.}} = \frac{1}{3} \pi (h_{\text{сег.}} + \delta_{\text{подл.}})^2 [3(R_{\text{р}} + \delta_{\text{подл.}}) - (h_{\text{сег.}} + \delta_{\text{подл.}})]. \quad (4.43)$$

Подставив (4.43) и (4.37) в (4.42) и преобразовав с учетом малости значений  $\delta_{\text{р}}$ , получим:

$$V_{\text{пр. подл.}} = \pi R_{\text{р}} \cdot \delta_{\text{подл.}} (3h_{\text{сег.}} + \delta_{\text{подл.}}). \quad (4.44)$$

В итоге, согласно (4.35) и с учетом (4.34) и (4.33) масса прогретого участка подложки равна:

$$V_{\tau, \text{подл.}} = \pi R_{\text{р}} \cdot \delta_{\text{подл.}} (3h_{\text{сег.}} + \delta_{\text{подл.}}) \cdot \rho_{\text{подл.}} \quad (4.45)$$

Для оценки массы прогретых участков частицы и подложки необходимо рассчитать время удара.

#### 4.4.5. Время удара частицы о подложку

Экспериментально установлено (киносъемка) [132], что время растекания (деформации) жидкой частицы при ударе о твердую поверхность со скоростью  $V_{0, \text{р}}$  оценивается по формуле:

$$\tau_{\text{уд.}} = (d_{\text{р}} - h_{\text{деф}}) / V_{0, \text{р}}, \quad (4.46)$$

где  $h_{\text{деф.}}$  – конечная толщина деформированной частицы. Преобразовав, получим:

$$\tau_{\text{уд.}} = \frac{d_{\text{р}} (1 - \varepsilon)}{V_{0, \text{р}}},$$

где  $\varepsilon$  – степень деформации частицы.

В случае взаимодействия твердой частицы с подложкой записанная формула должна быть модифицирована, так как скорость деформации твердой частицы не будет равна скорости движения частицы перед ударом, как это установлено для жидкой частицы. Очевидно, для твердой частицы справедливо соотношение:

$$\tau_{уд} = \frac{d_p(1 - \varepsilon_p)}{V_{деф, p}}, \quad (4.47)$$

где  $\varepsilon_p = \frac{2b}{d_p}$  – степень деформации твердой частицы (рис.4.9),

$V_{деф, p}$  – скорость деформации твердой частицы.

Логично предположить, что скорость деформации твердой частицы  $V_{деф, p}$  будет отличаться от скорости деформации жидкой частицы  $V_{0, p}$  на величину, представляемую отношением поверхностного давления  $P_{пов}$  жидкой частицы, обусловленного поверхностным натяжением, к пределу текучести материала твердой частицы  $\sigma_{т, p}$ , т.е.:

$$V_{деф, \div ac} = V_{0, \div ac} \frac{P_{пов, ж}}{\sigma_{т, p}}, \quad (4.48)$$

где, для жидкой частицы сферической формы диаметра  $d_{жид. сф}$ , согласно уравнению Лапласа:

$$P_{пов} = \frac{4\sigma_{пов}}{d_p}, \quad (4.49)$$

где  $\sigma_{пов}$  – поверхностное натяжение жидкой частицы (Н/м).

Подставив (4.49) в (4.48) и далее в (4.47), окончательно получим:

$$\tau_{уд} = \frac{r_p^2(1 - \varepsilon_p)}{V_{0, p} \frac{\sigma_{пов}}{\sigma_{т, p}}}. \quad (4.50)$$

Таким образом, согласно (4.50) оценку длительности удара частицы о подложку можно осуществить при известных значениях нескольких параметров, таких как:

- размер частицы,  $r_p$  – радиус;
- скорости частицы в момент удара  $V_{0, p}$ ;
- степени деформации  $\varepsilon_p$  частицы (определяется экспериментально);
- поверхностного натяжения расплавленной частицы  $\sigma_{пов}$  и предела текучести твердой частицы  $\sigma_{т, p}$ .

Последний параметр, как известно, является функцией температуры частицы в момент удара  $T_p$  (справочные данные).

#### 4.4.6. Уравнение баланса энергии в окончательном виде

Преобразуем выражение (4.5), подставив в нее выведенные зависимости (4.20), (4.23) и (4.29), (4.30), (4.31). Тогда уравнение баланса энергии в зоне удара примет окончательный вид:

$$\begin{aligned} \frac{m_p \times V_p^2}{2} = \pi d_p \cdot \sigma_{т} \left[ 2a^2 + \frac{b^2}{\alpha} \ln \frac{1+\alpha}{1-\alpha} - d_p^2 \right] (1 - \varepsilon_p) + \\ + 2\pi h_{сег.}^2 \cdot d_p \cdot H_{\beta} + m_{\tau, p} \cdot c_p (\bar{T}_{\tau, p} - T_{на\div, p}) + \\ + m_{\tau, подл.} \cdot c_{подл.} (\bar{T}_{\tau, подл.} - T_{на\div, подл.}). \end{aligned} \quad (4.51)$$

Уравнение (4.51) с учетом (4.41), (4.46) и (4.50) дает возможность рассчитать в среднемассовые температуры частиц, а также среднюю температуру подложки в зоне контакта при ударе. При этом должны быть известны:

- дисперсность порошка (диапазон изменения диаметров частиц  $d_p$ ) в составе порошка (данные сертификата порошка);
- род материалов порошка и подложки (теплофизические и механические свойства материалов – табличные данные);
- скорости частиц в момент удара о подложку  $V_p$  (рассчитываются);
- степень деформации частиц порошка  $\varepsilon_p$  (определяется экспериментально)

Следует при этом иметь в виду, что локальные средние значения температур частицы и подложки не равны друг другу, однако различие между ними может быть не значительным в связи с тем, что время удара мало. По оценкам с использованием формулы (4.50) время удара  $\tau_{уд} = 10^{-6} \dots 10^{-7}$  с.

Поэтому в инженерных расчетах можно с достаточной точностью принять, что  $\bar{T}_{\tau, p} \approx \bar{T}_{\tau, подл.}$ .

Таким образом, определение всех значений указанных выше температур и сводится к решению задачи газовой динамики и теплообмена при течении в канале с большой скоростью неизоотермической гетерогенной смеси.

Результаты оценки по уравнению (4.51) изменения температуры частицы из алюминия диаметром  $d_p$  и подложки из меди сведены в табл.13. При расчете, скорости частиц и степень их деформации брались из эксперимента.

Таблица 13

Значение параметров взаимодействующей пары: частица Al, подложка Си для разных уровней скоростей частицы

Диаметр частицы	Скорость частицы	Степень деформации	Мех. свойства	Время удара	Теплоемкость частицы	Теплоемкость подложки	Твердость подложки по Брюнеллю	Изменение температуры в зоне удара
$d_p$	$V_p$	$\epsilon_p$	$\sigma_{т,р}$	$\tau_{уд}$	$c_p$	$c_{подл}$	$H_B$	$\bar{T}_к - T_{нач}$
м	м/с	–	Па	с	Дж/кгК	Дж/кгК	МПа	град
$5 \cdot 10^{-5}$	410	0,701	$6,37 \cdot 10^7$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	929	400	400	230
$5 \cdot 10^{-5}$	508	0,598	$6,37 \cdot 10^7$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	929	400	400	323
$5 \cdot 10^{-5}$	615	0,503	$6,37 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	929	400	400	470
$5 \cdot 10^{-5}$	1000	0,6	$6,37 \cdot 10^7$	$1 \cdot 10^{-6}$	999	400	400	1770

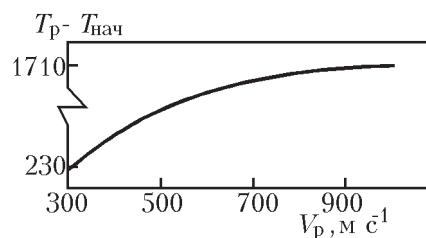


Рис.4.11. Изменение разности температур в зоне удара частицы из Al о подложку из Си от скорости частиц  $V_p$

На рис.4.11 представлена зависимость изменения разности температур от скорости частиц. Расчет производился по соотношению (4.51).

Некоторые особенности формирования покрытий НТГДМ-технологией изложены в работе [134].

## Глава 5

### Эффективность НТГДМ-технологии

Как отмечалось, механизм формирования покрытий НТГДМ-технологией и их высокое качество обусловлены комплексом процессов, которые в большой степени определяются скоростью частиц в момент удара о подложку и в меньшей степени их температурой. Таких параметров, которые однозначно устанавливают скорость частиц и их температуру, довольно много. К ним, прежде всего, относятся давление  $P_k$  и температура  $T_k$  гетерогенной смеси в форкамере ускорителя (сопла). Кроме того, в значительной степени скорость и температура частиц зависит от геометрических размеров сопла, его длины, площади критического сечения [139]. Важную роль при этом играют размеры частиц (дисперсность) и их форма (сферическая или другая). Установлено, что качество покрытий и их характеристики определяются также расстоянием от среза сопла до обрабатываемой поверхности, т.е. дистанцией течения сверхзвукового гетерогенного потока в затопленном пространстве.

Обнаружено также, что на качество покрытий сильное влияние оказывает шероховатость внутренних стенок ускорителя.

Понятно, что для получения покрытий высокого качества, необходимо провести исследование влияния всех указанных параметров и факторов на эффективность процесса формирования покрытий.

В данной работе в качестве критерия эффективности выбран коэффициент  $\phi = \dot{m}_{покр} / \dot{m}_{доз}$  представляющий собой отношение массового расхода порошка, сформировавшего покрытие, к массовому расходу порошка, выданного дозатором. В литературе критерий получил наименование коэффициента использования порошка при нанесении покрытия.

Ниже проведен анализ влияния различных параметров и факторов как на скорость и температуру частиц, так и на коэффициент использования порошка. Исследование в основном проводилось путем численного эксперимента. В отдельных случаях, где это оказалось технически возможным, исследования проведены в реальном эксперименте.

### 5.1. Влияние температуры и давления в форкамере ускорителя на скорость и температуру частиц в потоке

Расчет проведен численным методом, при этом использовался алгоритм, изложенный в гл.2. Расчетная схема ускорения гетерогенного потока по длине сопла Лавала и диаграмма распределения скорости частиц приведена на рис.5.1. Расчет проведен для сопла Лавала с геометрией:

$$- \text{степень расширения } \frac{d_{кр}}{d_{ср}} = 0,25$$

$$- \text{относительное удлинение } \frac{L}{d_{ср}} = 40,$$

где  $L$  – длина сверхзвукового участка сопла.

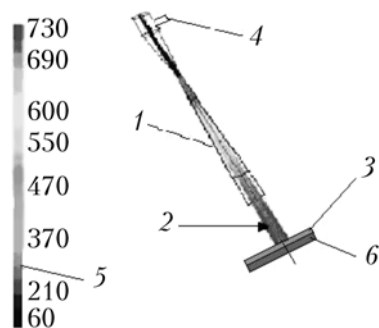


Рис.5.1. Диаграмма ускорения гетерогенного потока по длине конического сверхзвукового сопла.

1 – коническое сопло Лавала, 2 – гетерогенный поток, 3 – покрытие, 4 – инжекция порошка, 5 – диаграмма распределения скорости, 6 – подложка

На первом этапе проводился расчет скорости газа-носителя по длине ускорителя с применением общей и приближенной математических моделей для случая изоэнтропического течения.

Параметры газа-носителя в форкамере составляли: температура газа 800К, давление газа 2,5 МПа. Результаты расчета приведены на рис.5.2.

В дальнейшем, проводился расчет изменения скорости и температуры частицы из алюминия диаметром 40 мкм на длине

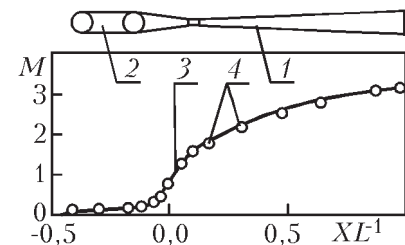


Рис.5.2. Изменение скорости газа-носителя (числа Маха) по длине сопла для изоэнтропического течения: 1 – коническая форма сопла, 2 – форкамера, 3 – расчет по теории изоэнтропического течения, 4 – расчет по упрощенному алгоритму

сверхзвукового участка конического сопла с указанными параметрами гетерогенной смеси в форкамере.

Результаты расчета изменения скорости и температуры частицы в зависимости от роста давления при фиксированном уровне температуры гетерогенной смеси в форкамере приведены на рис.5.3.

Как следует из приведенных на рис.5.3 расчетных и экспериментальных данных, изменение давления в форкамере ускорителя слабо влияет на увеличение скорости частицы  $V_p$  на длине сверхзвукового участка сопла (зависимость 1).

Например, в расчетном случае увеличение давления в форкамере на ~ 50%, приводит к росту скорости частицы всего лишь на ~ 8%. При этом, данные экспериментальных измерений удовлетворительно (с погрешностью 5...7%) коррелируются с расчетными данными (рис.5.3).

Из представленных на рис.5.3 данных также следует, что на длине сверхзвукового участка сопла увеличение давления в

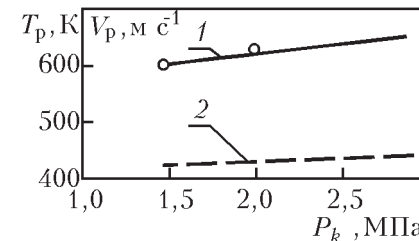


Рис.5.3. Изменение на сверхзвуковом участке сопла скорости  $V_p$  и температуры  $T_p$  частицы от увеличения давления  $P_k$  в форкамере при фиксированной температуре  $T_k$ : 1 – изменение скорости частицы  $V_p$  при температуре газа в форкамере  $T_k = 600$  К, 2 – изменение температура частицы  $T_p$  при температуре газа в форкамере  $T_k = 600$  К, ○ – эксперимент с использованием автоматизированного комплекса ЛДИС

форкамере на ~ 50%, практически не вызывает заметного повышения температуры частицы (зависимость 2).

На рис.5.4 для тех же условий приведены расчетные и экспериментальные данные изменения скорости и температуры частицы в зависимости от роста температуры гетерогенной смеси в форкамере  $T_k$  при фиксированном уровне давления  $P_k$ . Видно, что вариация температуры смеси оказывает заметное влияние как на изменение скорости частицы, так и на увеличение ее температуры. Например, увеличение температуры смеси в форкамере на 36% вызывает рост скорости частицы на 17,5%. Аналогичное влияние оказывает изменение температуры смеси в форкамере на рост температуры частицы. Например, на длине сверхзвукового участка сопла увеличение  $T_k$  на 36% вызывает рост температуры частицы на 22%.

Таким образом, результатом проведенного выше анализа являются следующие важные выводы:

– на длине сверхзвукового участка сопла давление смеси в форкамере как параметр является слабым фактором для вариации скорости и температуры частиц в сверхзвуковом гетерогенном потоке;

– на длине сверхзвукового участка сопла температура смеси в форкамере как параметр является сильным фактором для вариации скорости и температуры частиц в сверхзвуковом гетерогенном потоке.

Эти выводы являются важными при реализации в производстве НТГДМ-технологии.

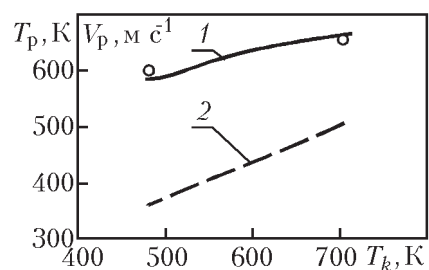


Рис.5.4. Изменение на сверхзвуковом участке сопла скорости  $V_p$  и температуры  $T_p$  частицы от изменения температуры  $T_k$  в форкамере при фиксированном давлении  $P_k$ :

- 1 – изменение скорости частицы  $V_p$  при давлении в форкамере  $p_k = 2,0$  Мпа,  
 2 – изменение температура частицы  $T_p$  при давлении в форкамере  $p_k = 2,0$  Мпа,  
 ○ – эксперимент с использованием автоматизированного комплекса ЛДИС

## 5.2. Влияние параметров на эффективность формирования покрытий

Коэффициент использования порошка  $\phi_p$  является одним из важнейших параметров в НТГДМ-технологии. Из его определения следует, что предельные значения  $\phi_p$  могут варьироваться от 0 до 1. Понятно, что при  $\phi_p = 1$  реализуется идеальный вариант технологии. В этой связи представляет значительный интерес исследования влияния некоторых параметров на коэффициент  $\phi_p$ .

Накопленный опыт исследования процесса формирования покрытий с использованием НТГДМ-технологии позволил установить, что на коэффициент  $\phi_p$  могут оказывать сильное влияние несколько параметров в том числе скорость частицы  $V_p$  и ее размер (диаметр  $d_p$ ). Как известно, диапазон изменения диаметров частиц в порошке определяет его дисперсность.

### 5.2.1. Влияние температуры в форкамере на коэффициент использования порошка

На рис.5.5 приведены экспериментальные данные по анализу влияния температуры гетерогенной смеси в форкамере  $T_k$  на коэффициент использования порошка  $\phi_p$ .

Эксперимент проводился следующим образом. Формирование покрытия осуществлялось двумя типами алюминиевых порошков с дисперсностью 5...20 мкм и 40...70 мкм. При этом преобладающая доля 70% в первом порошке составляла фракция 10 мкм. Во втором порошке с долей 65% составляла фракция 40 мкм. В эксперименте использовалось коническое сопло

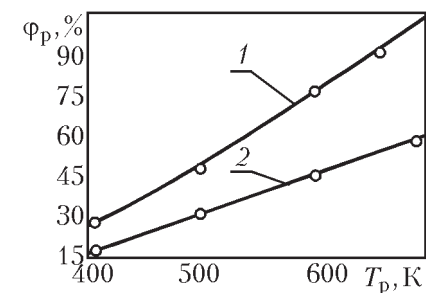


Рис.5.5. Зависимость коэффициента использования порошка из алюминия от температуры гетерогенной смеси в форкамере  $T_k$  при фиксированном давлении  $p_k$ . Точки – экспериментальные данные; линия – аппроксимация эксперимента; 1 – дисперсность порошка 5...20 мкм; 2 – дисперсность порошка 40...70 мкм



с геометрией  $d_{кр} / d_{ср} = 0,25$  и  $L / d_{ср} = 40 \cdot L$  сопла. Давление гетерогенной смеси в форкамере выдерживалось постоянным и равным 2,8 МПа. Температура  $T_k$  в форкамере варьировалась от 400К до 700К.

Коэффициенты  $\phi_p$  в каждом эксперименте определялись следующим образом. Для указанного выше режима нанесения покрытия, путем измерения определялся массовый секундный расход порошка из дозатора  $m_{доз}$ , поступающего в поток газа-носителя. Затем на стальную пластину наносилось покрытие со скоростью перемещения подложки  $v_{под} = 30$  мм/с. Далее, на поверхности подложки выделялся участок покрытия, который наносился в течение 1 с. Определялись толщина покрытия, его объем, а затем и масса порошка  $m_{пок}$ , израсходованного на покрытие. При этом, учитывалась пористость покрытия, которая для покрытия из алюминия составляла  $\sim 1,5\%$ .

Отношение определенных в эксперименте указанных массовых расходов представляло коэффициент использования порошка  $\phi_p = m_{пок} / m_{доз}$  для каждого эксперимента.

Анализ представленных на рис.5.5 данных показывает, что на величину коэффициента  $\phi_p$  сильно влияет как уровень температуры смеси в форкамере  $T_k$ , так и его дисперсность (см. кривые 1 и 2). В указанном диапазоне изменения температуры  $T_k$ , зависимость  $\phi_p = f(T_k)$  для порошков разных дисперсностей оказалась линейной.

Очевидно, что частицы порошка, обладающие меньшими диаметрами (меньшей дисперсностью), ускоряется в сопле до более высоких скоростей, чем частицы с большим диаметром. Например, частицы из алюминия диаметром 10 мкм имеют скорость на срезе сопла  $V_p \approx 900$  м/с, в то время как частицы с  $d_p = 40$  мкм достигают скорости 650 м/с.

Приведенные данные получены для сверхзвукового сопла конического профиля при параметрах в форкамере  $p_k = 2,5$  МПа и  $T_k = 800$  К.

С указанными уровнями скоростей частицы достигают ударной волны и сжатого слоя вблизи поверхности. Очевидно, в ударной волне и сжатом слое частицы малых размеров из-за своего незначительного аэродинамического сопротивления (малая площадь миделевого сечения) меньше тормозятся в отличие от частиц больших размеров. Кроме того, в момент удара

о подложку, частицы малых размеров имеют большую удельную энергию, чем частицы больших диаметров. Удельная энергия – это энергия на единицу площади в зоне контакта частицы и подложки. Поэтому эффективность (коэффициент  $\phi_p$ ) и качество покрытий при их формировании частицами малых размеров значительно выше, чем при использовании высокодисперсных порошков. Этот вывод подтвержден экспериментально.

### 5.2.2. Влияние дисперсности частиц на коэффициент использования порошка

На рис.5.6 представлены экспериментальные данные по исследованию влияния дисперсности (диаметра частиц  $d_p$ ) на коэффициент использования порошка  $\phi_p$ .

Эксперименты, как и в предыдущем случае, проводились с использованием конического сверхзвукового сопла с геометрией  $d_{кр} / d_{ср} = 0,25$  и  $L / d_{ср} = 40$ . Параметры гетерогенной смеси в форкамере выдерживались постоянными и равными: давление  $p_k = 2,5$  МПа, температура  $T_k = 800$  К.

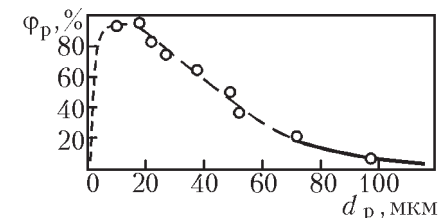


Рис.5.6. Зависимость коэффициента использования порошка  $\phi_p$  от диаметра частиц  $d_p$  в монодисперсных порошках

В эксперименте применялись порошки из алюминия с преваляющими фракциями  $\sim 10$  мкм,  $\sim 15$  мкм,  $\sim 20$  мкм,  $\sim 25$  мкм,  $\sim 30$  мкм,  $\sim 35$  мкм,  $\sim 50$  мкм,  $\sim 70$  мкм и  $\sim 100$  мкм. Указанные фракции порошков получались посредством просеивания с использованием набора соответствующих сеток.

По оценке, погрешность полученных экспериментальных данных составила  $\sim 10\%$ .

Анализ полученных данных показал, что коэффициент использования порошка из алюминия имеет оптимум. Его величина может достигать уровня  $\sim 100\%$  при указанных выше параметрах гетерогенной смеси в форкамере.

### 5.3. Влияние профилей ускорителей на эффективность формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков

Проектирование ускорителей гетерогенных потоков является одной из важнейших задач во всем процессе разработки газодинамических стендов для НТГДМ-технологии. При этом возникает ряд вопросов, связанных с выбором характерных размеров ускорителей, например, с размером критического сечения сверхзвукового ускорителя. Например, при одинаковом давлении и температуре гетерогенной смеси на входе, одинаковой площади сечения на выходе и одинаковой длине можно спроектировать два разных ускорителя, отличающихся диаметрами их критических сечений. Возникает естественный вопрос: «Какой из двух ускорителей наиболее эффективен в процессе ускорения частиц, с меньшим критическим сечением или с большим?».

Необходимо было решить эту задачу. Она решалась численным методом т.е., анализировался случай, когда в эксперименте использовались два конических сопла с разными площадями критических сечений, но одинаковыми площадями их срезов. Понятно, что это обеспечило различие профилей используемых сопел. При одинаковых параметрах на входе, анализу подверглись два ускорителя. Диаметр критического сечения одного из них составлял  $d_{1,кр} = 2$  мм, другого –  $d_{2,кр} = 3$  мм.

В обоих расчетных вариантах параметры гетерогенной смеси в форкамерах сопел равнялись: давление  $p_k = 2,5$  МПа, температура  $T_k = 800$  К.

При указанных параметрах в форкамерах массовый расход газа-носителя в критическом сечении первого сопла оказался равным  $m_{1,газ} \approx 11,2$  г/с, для второго –  $m_{2,газ} = 25,2$  г/с. Массовые расходы порошка в обоих соплах составляли 10% от массового расхода газа, т.е.  $m_{1,п} = 1,1$  г/с,  $m_{2,п} \approx 2,5$  г/с. В итоге, массовые расходы гетерогенной смеси для каждого из сопел равнялись:  $m_1 = 12,3$  г/с и  $m_2 = 27,7$  г/с, соответственно.

Таким образом, разные площади критических сечений сопел определяли разные массовые секундные расходы гетерогенной смеси. Последнее, естественно, вызывало разные законы распределения скоростей по длинам сверхзвуковых участков сопел. При этом, просто рассчитать, что для

осесимметричного изоэнтропического течения скорость газа-носителя на срезе сопла с меньшим критическим сечением будет меньше, чем для сопла с большим критическим сечением.

В качестве критерия оценки влияния профилей сопел на эффективность формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков был выбран комплекс параметров в виде,  $P_{i,сопл} = \rho_{i,газ} \cdot V_{i,газ}^2 \cdot F_i$  [142], где  $\rho_{газ,i}$  – плотность газа-носителя в  $i$ -ом сечении,  $V_{газ,i}$  – скорость газа-носителя в  $i$ -ом сечении,  $F_i$  – площадь ускорителя в  $i$ -ом сечении.

Выбор такого критерия обусловлен тем, что физический смысл комплекса  $P_{i,сопл}$  представляет некоторую аэродинамическую силу, которая пропорциональна газодинамическому напору  $P = \rho \cdot V^2 / 2$ , действующему в ускорителе на частицу в потоке газа-носителя в каждом  $i$ -ом сечении сопла.

В конечном счете, согласно второму закону механики Ньютона, указанный комплекс параметров выражает некий потенциал ускорения частиц, действующий на всей длине сопла. Изменение этого потенциала  $P_{i,сопл}$  для двух типов ускорителей приведено на рис.5.7.

Из приведенных на рисунке данных следует, что при прочих равных условиях, потенциал ускорения частиц в ускорителях с меньшим критическим сечением значительно меньше, чем аналогичный параметр для сопел с большим критическим сечением.

Таким образом, при формировании сверхзвуковых гетерогенных потоков с целью получения более высокой скорости частиц, формирующих покрытие, необходимо площадь критического сечения сопла выбирать как можно большей.

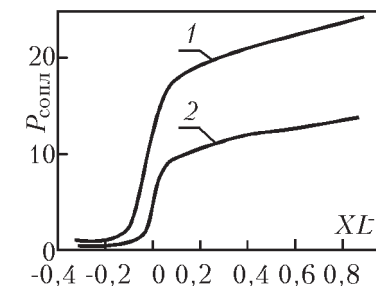


Рис.5.7. Изменение потенциала ускорения частиц по длине разных конических сверхзвуковых ускорителей. 1 – ускоритель с  $d_{кр} = 3$  мм, 2 – ускоритель с  $d_{кр} = 2$  мм

#### 5.4. Влияние расстояния от среза сопла до подложки на эффективность формирования покрытий

В дальнейшем расстояние от среза сопла до поверхности подложки будем называть рабочей «дистанцией» нанесения покрытия  $h_{\text{раб}}$ . Подробный теоретический анализ динамики течений фракций гетерогенного потока на участке между срезом сопла и обрабатываемой плоской поверхностью проведен в разделе 3.4. В данном разделе проводится анализ влияния «дистанции»  $h_{\text{раб}}$  как важного технологического параметра, определяющего эффективность технологии и функциональные свойства покрытий.

Как отмечалось в разделе 3.4, на указанной «дистанции» реализуется процесс взаимодействия сверхзвукового гетерогенного потока с плоской преградой. По законам газовой динамики над преградой образуется отошедшая ударная волна и сжатый слой газа, заключенный между волной и поверхностью подложки. Частица, обладая аэродинамическим сопротивлением, при преодолении этих газодинамических аномалий, тормозится. При этом интенсивность торможения частицы определяется ее формой и размером (для частицы сферической формы – диаметром). Величина «дистанции»  $h_{\text{раб}}$  определяет интенсивность ударной волны и сжатого слоя. С одной стороны, при прочих равных условиях, чем больше  $h_{\text{раб}}$ , тем менее интенсивной становится ударная волна и сжатый слой. Это значит, что давление и температура в этих аномалиях падают, а, следовательно, интенсивность процесса торможения в них уменьшается. С другой стороны, чем больше  $h_{\text{раб}}$ , тем большее расстояние до подложки преодолевает частица и тем больше она теряет свою скорость на «дистанции» за счет торможения гетерогенного потока в затопленном пространстве.

Таким образом, задача исследования влияния «дистанции» на качество покрытий и коэффициент использования порошка  $\varphi_p$  при их формировании является нерешенной, а, следовательно, актуальной.

Как отмечалось ранее, указанные выше факторы определяют, главным образом, скоростью частиц в момент удара о подложку. Поэтому предметом данного исследования является две взаимосвязанные задачи:

– численное исследование динамики изменения скорости частиц на участке «дистанции»;

– экспериментальные исследования зависимости  $\varphi_p = f(h_{\text{раб}})$ .

Решение первой задачи проводилось численным методом с использованием математической модели, представленной в разделе 3.4.

Решение второй задачи проводилось экспериментально с использованием методики, изложенной в разделе 5.2.1.

Один из результатов решения первой задачи приведен на рис.5.8 в виде зависимости  $V = f(X / H)$  – изменения скорости сферических частиц разных диаметров по длине конического сопла Лавалья и на участке «дистанции».

Численный эксперимент проводился использованием частиц из алюминия разных диаметров при вариации  $h_{\text{раб}}$  и следующих параметрах в форкамере:

давление  $p_k = 2,5$  МПа, температура  $T_k = 800$  К.

Геометрические характеристики сопла приведены в предыдущих разделах. Анализ результатов численного эксперимента показал, что частицы субмикронного диапазона  $d_p < 2$  мкм из-за резкого торможения в ударной волне и сжатом слое практически не достигают поверхности подложки, т.е. не участвуют в процессе формирования покрытия (см. рис.5.8, кр.1).

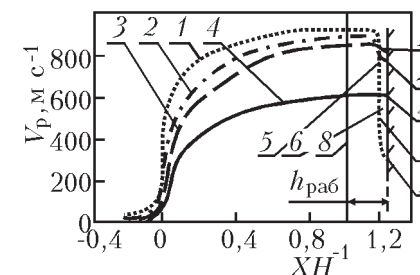


Рис.5.8. Изменение скорости частиц разного диаметра на длине конического сверхзвукового сопла, ударной волне и сжатом слое.  
1 – частица с  $d_p = 2$  мкм, 2 – частица с  $d_p = 6$  мкм, 3 – частица с  $d_p = 12$  мкм,  
4 – частица с  $d_p = 40$  мкм, 5 – ударная волна, 6 – сжатый слой, 7 – подложка,  
8 – срез сопла,  $h_{\text{раб}} = 25$  мм – рабочая «дистанция»,  $H$  – расстояние от форкамеры до среза сопла,  $X$  – текущая координата от форкамеры до подложки,  
1', 2', 3', 4' – скорости частиц после преодоления ударной волны

При использовании в технологическом процессе частиц с размерами  $2 < d_p < 10...15$  мкм изменения скорости заметное, но достаточное, чтобы не создавать покрытие (см. рис.5.8, кр.2 и 3).

Наконец, частицы с  $d_p > 15$  мкм незначительно теряют свою скорость.

Результаты экспериментального исследования второй задачи приведены на рис.5.9.

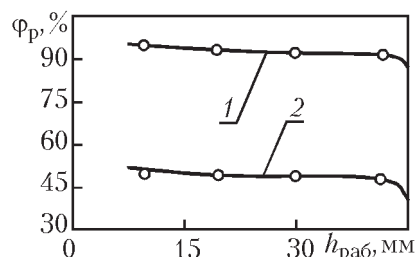


Рис.5.9. Изменение коэффициента использования порошка  $\phi_p$  в зависимости от «дистанции»  
1 – дисперсность порошка 5...20 мкм,  
2 – дисперсность порошка 60...80 мкм

Видно, что увеличение «дистанции» в пределах  $10 \leq h_{раб} \leq 40$  мм слабо влияет на изменение коэффициента использования порошка  $\phi_p$ . Однако можно видеть, что дисперсность порошка сильно влияет на коэффициент  $\phi_p$ .

Проведенный в данном разделе анализ позволил выявить ряд важных особенностей, влияющих на эффективность НТГДМ-технологии при формировании покрытий из

алюминия и их сплавов. В частности показало, что при формировании покрытий из Al необходимо использовать порошки с дисперсностью  $3 < d_p < 20$  мкм, изменение рабочей «дистанции» в пределах  $10 \leq h_{раб} \leq 40$  мм не оказывает существенного влияния на эффективность процесса.

### 5.5. Влияние шероховатости рабочих поверхностей ускорителя на качество наносимых покрытий

В разделе проведен анализ влияния шероховатости внутренних поверхностей сопла на качество наносимых покрытий. Анализ выполнен с использованием как экспериментальных, так и теоретических данных, а также данных работы [142].

Экспериментальная часть работы представляет собой демонстрацию факта влияния шероховатости рабочих поверхностей сопла на качество наносимого покрытия. Эксперимент проведен с использованием плоского сопла, выходное сечение которого показано на рис.5.10, позиции а) и б).

Видно, что качество медного покрытия при использовании в эксперименте сопел с гладкими и шероховатыми поверхностями несравнимо отличаются. Сопло с гладкими стенками формирует покрытие с четкими границами и равномерными поверхностями, в то время как сопло с шероховатыми стенками наносит покрытие с размытыми границами и неравномерными поверхностями.

С целью разработки наукоемкой НТГДМ-технологии необходимо дать физическое объяснение установленному экспериментально факту и разработать математическую модель, описывающую этот процесс.

Физическую интерпретацию выявленной особенности можно дать, используя результаты исследования газодинамического течения и теплообмена, при обтекании шероховатой поверхности газовым потоком [106, 136].

В работе показано, что газодинамика течения потока вдоль гладкой пластины отличается от аналогичного процесса на шероховатой поверхности. Это отличие выражается в искусственной турбулизации пограничного слоя на шероховатой поверхности. Очевидно, подобное явление реализуется и на стенках сопел, обладающих шероховатостью. Так как в НТГДМ-технологии используются удлиненные сопла, то на всей их длине осуществляется нарастание пограничного слоя. В гл.2 показано, что если удлинение сопел значительное, то на некотором участке сопла пограничные слои со всех стенок сливаются, изменяя режим течения. Последнее вызывает турбулизацию потока. Все эти процессы интенсифицируются в несколько раз, если рабочие поверхности сопел шероховатые. В этом случае искусственная турбулизация пограничного слоя оказывает заметное влияние на течение гетерогенной смеси вблизи поверхности, искривляя траектории полета частиц и тем самым вносит искажения в процесс формирования покрытия.

В работе [3] проведено исследование подобного течения при обтекании шероховатой поверхности потоком жидкости.

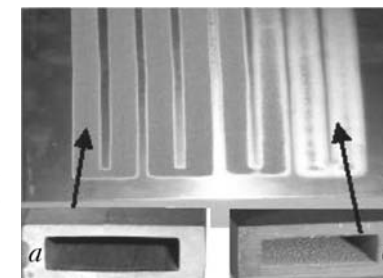


Рис.5.10. Влияние шероховатости стенок ускорителя на качество медного покрытия.  
а) – стенки сопла гладкие, полированные, б) – стенки сопла

Анализ результатов исследования позволил вывести полуэмпирическую зависимость, описывающую влияние шероховатости поверхности на изменение продольной скорости течения в пограничном слое в виде:

$$\frac{u_{г.л} \cdot u'}{\tau_w / \rho_f} = \frac{1}{K} \ln \left( E \frac{\rho_f \cdot u' \cdot y_f}{\mu} \right) - \Delta B, \quad (5.1)$$

где  $u_{г.л}$  – скорость потока на гладкой поверхности,  $u'$  – скорость потока в турбулентном пограничном слое на шероховатой поверхности,

$$u' = C_\mu \cdot k^{0,5}, \quad (5.2)$$

где  $C_\mu$  – эмпирическая постоянная для турбулентного пограничного слоя (определяется вязкостью жидкости);  $k$  – параметр, соответствующий турбулентной кинетической энергии;  $K = 0,42$  – константа Кармана;  $E \approx 10$  – эмпирическая постоянная;  $\tau_w$  – турбулентное поверхностное трение;  $\mu$  – коэффициент турбулентной вязкости потока,  $y_f$  – координата по нормали к поверхности,  $\rho_f$  – плотность жидкости в потоке;  $\Delta B$  – параметр, учитывающий влияние шероховатости.

Этот параметр зависит от типа и размера шероховатостей и может быть представлен в виде:

$$\Delta B = \frac{1}{K} \ln(1 + C_K \cdot \bar{\delta}_r), \quad (5.3)$$

где  $\bar{\delta}_r$  – безразмерная высота шероховатостей,  $C_K$  – константа шероховатости. Для обычных случаев  $\bar{\delta}_r > 90$ . Представляется соотношением:

$$\bar{\delta}_r = \frac{\rho_f \cdot \delta_r \cdot u'}{\mu}, \quad (5.4)$$

где  $\delta_r$  – физическая высота шероховатостей.

Система уравнений (5.1)...(5.4) выбрана в данной работе в качестве математической модели, описывающей влияния шероховатости стенки на процесс течения гетерогенной смеси у поверхности. Используя эту модель, в работе проведен численный эксперимент, в котором анализировалось влияние на характер течения нескольких шероховатостей с высотами:

гладкая поверхность  $\sigma_r = 0$ , а также  $\delta_r = 1$  мкм, 10 мкм, 100 мкм. Результаты расчетов приведены на рис.5.11.

Из приведенных данных следует, что высота шероховатостей до 10 мкм практически не влияет режим течения гетерогенной смеси по длине сопла. Если высота шероховатостей превышает 10 мкм, то режим течения меняется, что следует учитывать при формировании покрытий.

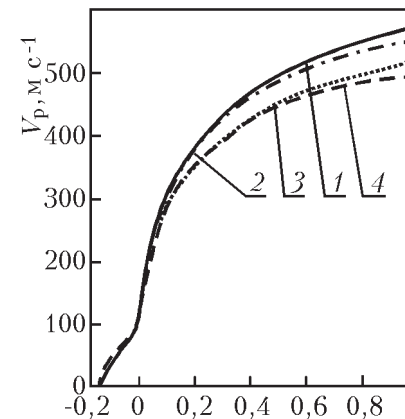


Рис.5.11. Влияние разных высот шероховатости стенок на изменение по длине сопла скорости частиц из алюминия диаметром 40 мкм. 1 – гладкая поверхность, 2 – высота шероховатостей 1 мкм, 3 – высота шероховатостей 10 мкм, 4 – высота шероховатостей 100 мкм

## Глава 6

### НТГДМ-технологии в производстве. Методы и средства реализации

Как отмечалось ранее, с использованием НТГДМ-технологии защитные покрытия можно создавать практически из любых антикоррозионных материалов: металлы, сплавы металлов и неметаллы.

Материал покрытия выбирается в зависимости от условий эксплуатации изделия: температуры, агрессивности среды, влажности, и т.д. В настоящее время для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии чаще всего используются покрытия из цинка, реже из алюминия. Поэтому в данной работе расчет элементов конструкции газодинамического стенда (ГДС) и параметров гетерогенных потоков будем проводить с применением в первую очередь порошков из этих материалов.

В качестве газа-носителя в газодинамическом стенде может быть использован практически любой дешевый, легко доступный на производстве газ, например, промышленный сжатый воздух, азот, углекислый газ и др.

#### 6.1. Газодинамический стенд промышленного типа, принципиальная схема, расчет и проектирование

НТГДМ-технологии могут найти широкое применение в различных отраслях промышленности. Главной особенностью разрабатываемого образца опытно-промышленного стенда должно быть обеспечение наукоемкой, экономичной, высокопроизводительной, экологически чистой технологии формирования разнофункциональных покрытий для изделий различных отраслей промышленности.

В данном разделе работы проведено проектирование газодинамического стенда высокой производительности и разработка принципиальной схемы стенда опытно-промышленного образца для целей нанесения антикоррозионных покрытий, например, на стальные изделия прокатных станов.

Габариты стенда, потребляемая им электрическая мощность и его производительность определяются сложностью выполняемой технологической операции (размеры изделия, его

конфигурация и др.), уровнем определяющих параметров стенда, таких как: массовый секундный расход газа-носителя и порошка, давление и температура в форкамере ускорителя и др.

Основным элементом газодинамического стенда является газодинамический тракт (см. ниже), в котором на завершающей стадии формируется двухфазный сверхзвуковой поток с использованием специальных ускорителей (сопл). В зависимости от решаемых на производстве технологических задач, в качестве ускоряющих каналов могут быть использованы разнообразные устройства (см. ниже). Профили каналов таких ускоряющих устройств рассчитываются с использованием основных положений термо-газодинамики и теории теплообмена применительно к гетерогенным средам. При этом изготовление профилированных каналов проводится по классу высокой чистоты поверхности.

Разработанная схема стенда должна допускать полную автоматизацию технологического процесса. Все это в комплексе определяет наукоемкость проектируемого для производства оборудования.

Исходя из такой концепции и проведенного выше анализа, указанные технические условия можно реализовать на газодинамическом стенде, принципиальная схема которого представлена на рис.6.1.

Для формирования двухфазной смеси в нужном соотношении массовых концентраций частиц и газа-носителя (воздуха), а также доставки этой смеси в форкамеру ускорителя (сверхзвукового сопла) в схеме стенда предусмотрены две пневмосистемы: пневмосистема 22 подачи основного расхода газа-носителя и пневмосистема 21 для функционирования смежных питателей, дозаторов порошка 2. Обе пневмосистемы соединены подводящей магистралью с баллонами сжатого воздуха 7 (см. рис.6.2), в которые сжатый газ (воздух) поступает от компрессорной станции 8. Уровень давления в баллонах контролируется манометром 15'.

Для реализации рабочего процесса нанесения покрытий, пневмосистема высокого давления (см. рис.6.3) должна обеспечивать необходимый (расчетный) расход газа при соответствующем давлении. Пневмосистема 22 состоит из понижающего

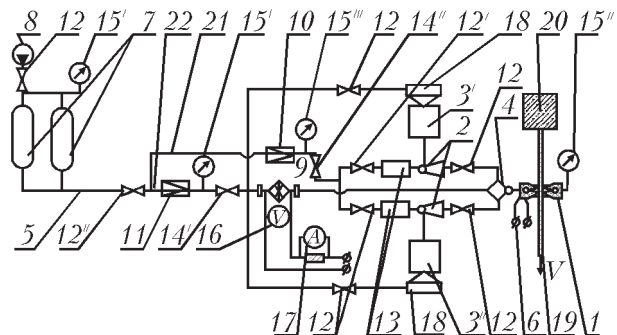


Рис.6.1. Принципиальная схема комплекса промышленно-лабораторного типа.  
 1 – сопловой блок, 2 – дозатор-эжектор порошка, 3 – бункеры для порошка,  
 4 – смеситель, 5 – фильтр, 6 – термопара, 7 – баллоны сжатого воздуха,  
 8 – компрессор, 9 – нагреватель газа, 10, 11 – редукторы, 12, 14 – вентиль,  
 13 – регулятор расхода газа, 15 – манометры, 16 – вольтметр, 17 – амперметр,  
 18 – устройство загрузки порошка, 19 – обрабатываемая деталь, 20 – координатник  
 (робот), 21 – пневмосистема для функционирования смежных питателей,  
 22 – пневмосистема подачи основного расхода газа-носителя



Рис.6.2. Баллоны сжатого газа-носителя      Рис.6.3. Регуляторы давления на стенде

редуктора 11, давление за которым контролируется манометром 15', обратного клапана 14', нагревателя газа 9, смесителя 4 для смешения фаз, газа-носителя (воздуха) и порошка, заданного массового расхода. Манометр 15'' и термопара 6 контролируют параметры гетерогенной смеси в форкамере сверхзвукового дискового сопла 1 (см. ниже).

Пониженный до необходимого давления редуктором 11 газ-носитель через обратный клапан 14' поступает в омический нагреватель 9, в котором осуществляется подогрев газа – носителя до необходимой (расчетной) температуры.

Тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) омического нагревателя, как правило, выполняется в форме спирали из трубки из нержавеющей стали. В случае стенда большой производительности, требующего для его функционирования большой электрической мощности, используется блок омических нагревателей, которые замыкаются параллельно и помещаются в корпусе нагревателя (см. рис.6.4). В этом случае в корпус нагревателя, с помещенным в нее блоком элементов, засыпается жаропрочным электро- и теплоизолирующим материалом.

Мощность электрического источника питания нагревателя определяется массовым расходом газа, его температурой и КПД.

Электрические параметры нагревателя контролируются вольтметром 16 и амперметром 17 или другими контрольными сенсорами с выходом на ЭВМ.

Подача и регулировка необходимого для нанесения покрытия массового секундного расхода порошка из бункеров 3 осуществляется с помощью сверхзвуковых питателей-эжекторов 2, выполненных по классической схеме (см. рис.6.5). В опытно-промышленной установке возможно применение и других типов устройств подачи частиц, например, стандартные электро-механическое, пневматическое и др. Однако такие типы дозаторов порошка используются, как правило, на стендах малой производительности.



Рис.6.4. Мощный омический нагреватель газа-носителя

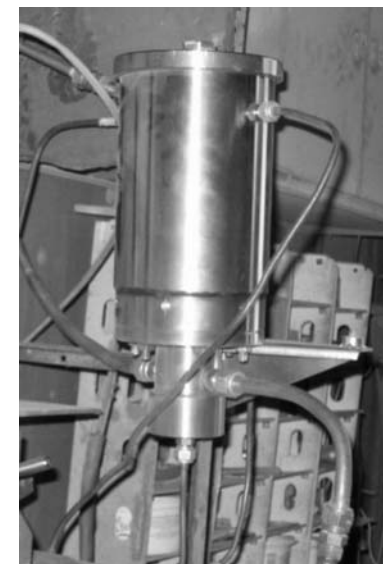


Рис.6.5. Дозатор порошка на стенде

Потребный массовый секундный расход порошка, выдает-ся питателем-эжектором. Величина этого расхода определяет-ся масштабом технологической операции нанесения покрытия, т.е. площадью боковой поверхности обрабатываемого изделия прокатного стана, толщиной наносимого покрытия, скоростью продольного перемещения обрабатываемой металлоконструк-ции, а также коэффициентом использования порошка при форми-ровании покрытия. Эжекторы-дозаторы должны обеспечить плавную регулировку массового расхода порошка в процессе нанесения покрытия.

Дублирование в принципиальной схеме питателей-эжекто-ров и бункеров хранения порошка обусловлено обеспечением непрерывной работы станда, т.е. бункеры включаются в техно-логический процесс последовательно.

Для функционирования питателей-эжекторов 2 в составе станда система подачи сжатого воздуха 21 включает понижаю-щий редуктор 10, давление воздуха за которым, контролирует-ся манометром 15'', обратный клапан 14'', запорные вентили 12, а также электропневмоклапан 13.

Таким образом, выданная питателем – эжектором 2 опреде-ленная доза порошка поступает в смеситель 4, где газодинамиче-ски перемешивается с газом-носителем, поступившим из омиче-ского нагревателя 9. Созданная в смесителе гетерогенная смесь подается в форкамеру сверхзвукового сопла – ускорителя 1, в котором разгоняется до расчетной скорости и далее взаимодей-ствует с поверхностью обрабатываемой металлоконструкции 19.

Процесс может производиться автоматически с использо-ванием минипроцессора. Благодаря уникальной конструкции ускорителя [9] (см. ниже) нанесение покрытия осуществляется только при продольном перемещении изделия. В НТГДМ-тех-нологии традиционное вращение обрабатываемой конструкции исключено.

Процесс формирования покрытия производится в вентиля-ционной камере, снабженной оборудованием улавливания не-использованного в технологическом процессе порошка для его обратимости в технологическом процессе (см. рис.6.6).

Станд снабжен координатником (роботом) (20), обеспечи-вающим вращательное и возвратно поступательное перемеще-ние обрабатываемой металлоконструкции (см. рис.6.7).



Рис.6.6. Система улавливания порошка на станде

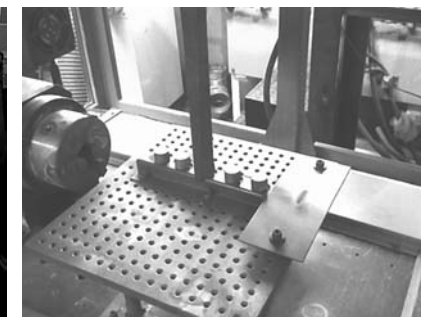


Рис.6.7. Координатник (робот) на станде

Управление работой стан-да осуществляется с пульта, на котором располагаются агрегаты электропневмогидро системы управления газодина-мической и контроля ее пара-метров (см. рис.6.8). Запуск, управление и контроль про-цесса нанесения покрытия на газодинамическом станде про-изводится оператором или ав-томатически с использованием ЭВМ.

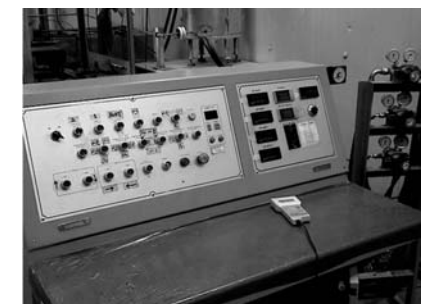


Рис.6.8. Пульт управления станда

Разработанный газодинамический станд может быть вклю-чен в единую технологическую цепочку изготовления холодно-го проката на прокатном стане с одновременным формировани-ем на поверхности изделий антикоррозионного покрытия. На-пример, такое комплексное производство проката с покрытия-ми можно создать на комбинатах, производящих холодно ка-таные цельные или сварные трубы

Отдельные элементы газодинамического станда, созданной на одном из производств, их расчет и описание принципа рабо-ты, представлены в последующих разделах.

### **6.1.1. Газодинамический тракт станда**

Газодинамический тракт является основным элементом в составе газодинамического станда. Схема газодинамического тракта представлена на рис.6.9.



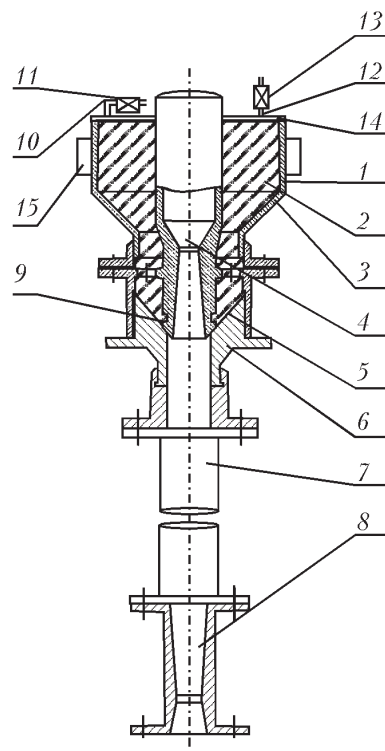


Рис.6.9. Схема газодинамического тракта стэнда с регулируемыми параметрами.

- 1 – бункер, 2 – порошок, 3 – магистраль газа-носителя,  
 4 – сверхзвуковой эжектор, 5 – регулируемый кольцевой зазор,  
 6 – регулятор зазора дозатора порошка, 7 – смеситель, 8 – сверхзвуковой диффузор, 9 – система псевдокипения порошка, 10 – система наддува,  
 11 и 13 – электропневмоклапаны, 12 – система дренажа, 14 – крышка,  
 15 – электровибраторы

Основными элементами газодинамического тракта стэнда, подлежащими расчету, проектированию и изготовлению, являются:

- эжектор дозатора порошка 4, формирующий сверхзвуковой поток газа и необходимые параметры для инъекции порошка из бункера;
- регулируемый кольцевой зазор 5 дозатора порошка, обеспечивающий инъекцию потребного массового расхода порошка в сверхзвуковой поток газа-носителя;
- смеситель 7, на длине которого реализуется турбулентное перемешивание порошка и газа-носителя;

– сверхзвуковой диффузор 8, обеспечивающий необходимые термодинамические параметры гетерогенной смеси на входе в сверхзвуковой ускоритель, сопло;

– ускорители (сопла плоские, осесимметричные и др.), формирующие сверхзвуковые гетерогенные потоки с необходимыми параметрами и его формой (см. ниже).

В качестве примера на рис.6.10 приведена фотография двух сверхзвуковых сопел плоской формы, которые завершают газодинамический тракт стэнда.



Рис.6.10 Формы плоских сопел для формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков

### 6.1.2. Основные характеристики стэнда

При проектировании стэнда основные его характеристики планируются по максимуму. Это делается для перспективы, т.е. для целей расширения производственных и технологических возможностей стэнда, увеличения спектра выпускаемой продукции. Однако это возможно только при наличии опыта формирования защитных покрытий с использованием НТГДМ-технологии.

Практика формирования покрытий с использованием НТГДМ-технологии показала, что основным параметрам стэнда, обеспечивающими реализацию этой наукоемкой технологии являются:

- полидисперсность порошков металлов;
- толщина покрытия на защищаемой поверхности;
- размеры (форма) обрабатываемого изделия;
- продольная скорость формирования покрытия  $V_{\text{прод}}$  (скорость перемещения изделия);
- массовый расход порошка металла  $m_{\text{пор}}$ ;
- параметры состояния газа-носителя на входе в газодинамический тракт – давление  $P_k$  и температура  $T_k$ ;
- массовый расход газа-носителя  $m_{\text{газ}}$ ;
- скорость  $V_p$  и температура частиц  $T_p$  на выходе из газодинамического тракта.

## 6.2. Определение основных технологических характеристик

Прежде чем приступить к проектированию газодинамического тракта стенда, необходимо проанализировать весь технологический цикл, который предстоит выполнить на создаваемом стенде. Например, проектируемый стенд предназначен для формирования антикоррозионного покрытия на внутренней и внешней поверхностях труб конкретного сортамента. При выполнении такой технологии необходимо установить все основные характеристики, которые указаны в предыдущем разделе.

### 6.2.1. Полидисперсность порошков

В НТГДМ-технологии для формирования покрытий высокого качества необходимо использовать полидисперсные порошки с диаметрами частиц субмикронного диапазона. При этом полидисперсность порошков (диапазон изменения диаметров частиц) определяется плотностью материала, исходного продукта порошка. Например, для тяжелых металлов (вольфрам, тантал и др.) полидисперсность порошков может изменяться от 1 мкм до 5 мкм. Для металлов средней плотности (стали, медь, цинк и др.) полидисперсность составляет 3...15 мкм. Для легких металлов (алюминий, титан и др.) полидисперсность варьируется в пределах 3...20 мкм (допустимо до 40...50 мкм).

Указанные диапазоны изменения полидисперсности порошков обусловлены тем, что чем тяжелее частица, тем труднее ее разогнать до скорости, при которой формируется покрытие. Эта скорость называется критической скоростью. Ранее показано, что она является функцией многих параметров и определяет как эффективность технологического процесса, так и высокое качество покрытий.

Таким образом, если в реализуемом технологическом процессе формируется защитное покрытие из цинка, то необходимо использовать порошок полидисперсности 3...15 мкм.

### 6.2.2. Толщина и форма покрытий

Исследование свойств образцов защитных покрытий из цинка, алюминия, полученных с использованием НТГДМ-технологии, установило, что высокое качество покрытий позволяет для защиты стальных поверхностей металлоконструкций от атмосферной коррозии, ударов и других факторов

использовать покрытия толщиной, не превышающей 25 мкм. Это не соответствует ГОСТ 9.301.86 и ГОСТ 9.302.88, которые, очевидно, необходимо пересмотреть.

В инженерной практике используются металлоконструкции разных форм, однако преобладающими являются конструкции плоской или осесимметричной формы (труба, лист, уголок, тавр, швеллер, и др.).

В данном разделе, расчет параметров газодинамического стенда проведем на примере самой простой НТГДМ-технологии – формирование антикоррозионного покрытия из цинка (Zn) толщины  $\delta = 25$  мкм на стальную ленту шириной  $L = 0,1$  м.

### 6.2.3. Обоснование скорости формирования покрытий и массового секундного расхода порошка

НТГДМ-технология позволяет наносить покрытия в широком диапазоне изменения скорости формирования покрытия  $V_{\text{прод}}$  от нескольких миллиметров до 1 м/сек (возможно и более). Поэтому величина скорости формирования покрытия, в принципе, определяется производительностью технологического процесса, например, годовым объемом выпуска продукции. В рассматриваемом ниже примере продольная скорость формирования покрытия  $V_{\text{прод}}$  пусть составит  $V_{\text{прод}} = 0,5$  м/с.

В таком случае массовый секундный расход порошка  $m_p$  рассчитывается по следующей формуле:

$$m_p = \frac{\delta \cdot L \cdot V_{\text{прод}} \cdot \rho_{\text{мет}}}{\varphi_p \cdot \Pi}, \quad (6.1)$$

где  $\rho_{\text{мет}}$  – плотность металла порошка,  $\varphi_p$  – коэффициент использования порошка при формировании покрытия,  $\Pi$  – пористость покрытия.

Установлено, что при формировании покрытий НТГДМ-технологией пористость практически для, практически, всех металлических покрытий составляет  $\Pi = 0,98...0,99$  при  $\varphi_p = 0,95...0,98$ .

Таким образом, при заданных выше параметрах массовый секундный расход порошка цинка составит  $m_p = 10$  г/с = 0,01 кг/с.

#### **6.2.4. Параметры состояния газа-носителя в форкамере ускорителя**

Параметры состояния газа-носителя в форкамере ускорителя определяются родом покрытия и его основными характеристиками такими, как адгезия, когезия, проницаемость, плотность и др., а также размерами покрытия: толщиной  $\delta$  и характерным размером, например, шириной  $L$ .

Все свойства покрытия (адгезия, когезия, пористость, проницаемость и др.) определяются скоростью и температурой частиц порошка в момент удара об обрабатываемую поверхность.

Ранее показано, что все указанные характеристики зависят от длины ускорителя (сопловой насадки) и скорости газа-носителя на срезе насадки.

Геометрические размеры ускорителя рассчитывается с использованием газодинамических таблиц [90] при заданных значениях параметров состояния газа-носителя на входе в сопло (форкамере ускорителя).

Таким образом, расчет геометрических размеров сопла является одной из важнейших процедур проектирования газодинамического тракта стенда.

Параметры в форкамере соответствуют параметрам газа-носителя на выходе из сверхзвукового диффузора, которые, в свою очередь, определяются параметрами состояния газа-носителя на входе в газодинамический тракт. Экспериментально установлено, что для формирования высококачественных покрытий из цинка параметры состояния газа-носителя на входе в сопло должны составлять: статическое давление  $P_{\text{вх}} = 2$  МПа; статическая температура  $T_{\text{вх}} = 600$  К. Эти параметры достигаются регулятором давления, а также путем регулирования подводимой к нагревателю электрической мощности.

#### **6.2.5. Массовый расход газа-носителя в газодинамическом тракте**

Массовый секундный расход газа-носителя в газодинамическом тракте определяется секундным расходом газа-носителя в критическом сечении ускорителя.

При исследовании гетерогенных течений установлено [4, 114, 138], что если массовая концентрация твердой фазы составляет не более 10%, то течения гетерогенной смеси в каналах подчиняется законам классической газовой динамики. Таким

образом, для выполнения указанного условия массовый секундный расход газа-носителя  $m_{\text{газ}}$  должен как минимум в 10 раз превосходить массовый расход твердой фазы, в нашем случае цинка. Кроме того, как отмечалось, массовый секундный расход газа-носителя зависит от выполняемой на газодинамическом стенде технологической операции. В этой связи расчет массового секундного расхода газа-носителя следует проводить с учетом технологии формирования покрытия. В нашем случае, ширина наносимого покрытия составляет  $L = 0,1$  м. Это значит, что в технологическом цикле формирования покрытия необходимо использовать сопловой насадок, производящий покрытие в виде полосы, шириной  $L = 0,1$  м. Эту задачу можно выполнить, применив для формирования покрытия сопло плоской формы.

Расчет массового секундного расхода газа-носителя будем проводить с использованием интегрального уравнения неразрывности потока, записанного для выходного сечения сопла в виде:

$$m_{\text{газ}} = \rho_{\text{газ}} \cdot u_{\text{ср. газ}} \cdot F_{\text{ср.}}, \quad (6.2)$$

где  $\rho_{\text{газ}}$ ,  $u_{\text{ср. газ}}$  – плотность и скорость газа-носителя на срезе сопла,  $F_{\text{ср.}}$  – площадь выходного сечения сопла.

В свою очередь,

$$F_{\text{ср.}} = L \cdot h,$$

где  $L$  – ширина выходного сечения сопла,  $h$  – его высота. Согласно техническому заданию  $L = 0,1$  м. Высота выходного сечения сопла рассчитывается с учетом нарастания толщины пограничного слоя на всей длине сопла [139].

С учетом указанного, высота выходной части сопла должна составлять  $h = 0,006$  м.

Таким образом, для определения массового секундного расхода газа-носителя, проходящего через газодинамический тракт, необходимо рассчитать геометрические размеры сверхзвуковой части сопла (см. Далее).

### 6.3. Расчет элементов газодинамического тракта и параметров течения гетерогенной смеси

Ранее указаны основные элементы газодинамического тракта стенда. Для нормального функционирования тракта в составе стенда необходимо определить их геометрические размеры с использованием соответствующих положений газовой динамики. Ниже приводятся алгоритмы определения и расчета геометрических размеров элементов газодинамического тракта, а также параметров течения в них.

#### 6.3.1. Алгоритм расчета характерных размеров эжектора и параметров потока газа-носителя

Назначение эжектора в газодинамическом тракте стенда отмечено ранее. Статическое давление на срезе эжектора равно  $P_{ср.} = 6 \cdot 10^5$  Па задается из соображения особенностей процесса инжекции порошка в поток газа-носителя из бункера, давление в котором  $P_{бунк} = 1,5$  МПа.

Алгоритм расчета

1. Зная  $P_{ср.}$ , определяем  $P_{ср.} / P_{вх.}$ . Далее, из газодинамических таблиц устанавливаем значение отношения  $F_{кр.} / F_{ср.}$ , где  $F_{кр.}$  – площадь критического сечения эжектора,  $F_{ср.}$  – площадь среза эжектора. Из этих же таблиц определяются отношения плотностей и температур в критическом сечении и на входе  $\rho_{кр.} / \rho_{вх.}$  и  $T_{кр.} / T_{вх.}$ , а также числа Маха на срезе  $M_{ср.}$ . Далее рассчитывается значение  $F_{кр.}$ .

2. Площадь критического сечения сопла  $F_{кр.}$  определяем с использованием интегрального уравнения неразрывности в виде:

$$m_{газ} = \rho_{кр. газ} \cdot V_{кр. газ} \cdot F_{кр. газ}, \quad (6.3)$$

где скорость газа в критическом сечении  $V_{кр. газ}$  равна скорости звука, т.е.

$$V_{кр. газ} = a_{кр} = \sqrt{k \cdot R \cdot T_{кр.}} \quad (6.4)$$

3. Зная  $M_{ср.}$ , используя таблицу газодинамических функций для воздуха, определяем скорость газового потока на срезе эжектора  $V_{ср.}$ , как:

$$V_{ср.} = \lambda \cdot a_{кр},$$

где  $\lambda$  – газодинамическая функция (см. таблицу). Далее по известным радиусам критического сечения  $R_{кр.}$  и среза  $R_{ср.}$  определяем угол конусности для сверхзвуковой части эжектора.

#### 6.3.2. Расчет толщины рабочего зазора в дозаторе порошка

Схема инжекции порошка из бункера, а также системы псевдокипения порошка приведена на рис.6.11.

Высота  $\delta$  зазора 4 дозатора порошка (рис.6.11) обеспечивает потребный массовый секундный расход порошка путем изменения толщины  $\delta$  зазора вращением регулятора зазора 5 (рис.6.11). Инжекция порошка 2 в газовый поток, создаваемый эжектором 1, осуществляется разностью давлений в зоне 6 псевдокипения порошка  $P_{кип}$  и статического давления на срезе эжектора  $P_{эж}$ , т.е.:

$$\Delta P_{заз} = P_{кип} - P_{эж}, \quad (6.5)$$

Давление  $P_{кип}$  в зоне псевдокипения порошка обеспечивается давлением  $P_{вх.}$ , которое подается в зону с помощью специального канала 7 (рис.6.11).

Для создания псевдокипения порошка в зоне 5 в корпусе эжектора изготавливается специальный канал 3, закрытый

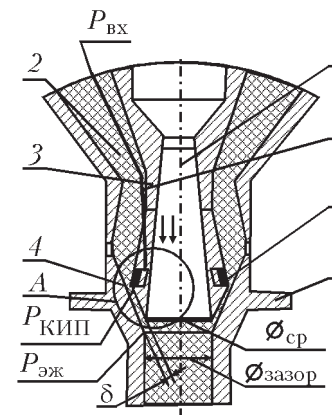


Рис 6.11. Схема инжекции порошка из бункера.

1 – эжектор, 2 – порошок в бункере, 3 – стенка эжектора, 4 – зазор высотой delta, 5 – регулятор зазора, 6 – зона псевдокипения порошка, 7 – канал подвода сжатого воздуха,  $P_{кип}$  – давление в зоне псевдокипения,  $P_{эж}$  – давление на срезе эжектора,  $P_{вх}$  – давление на входе в системы псевдокипения, A – элемент конструкции (рис.6.12)

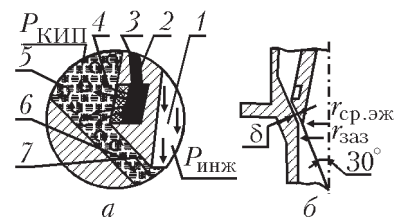


Рис. 6.12. Зона псевдокипения порошка. 1 – сверхзвуковой поток газа-носителя в эжекторе, 2 – пористая стенка, 3 – канал для сжатого воздуха, 3 – пористая стенка, 4 – поток воздуха, 5 – зона псевдокипения, 6 – инжекция газопорошковой взвеси в поток газа-носителя, 7 – регулируемый зазор высотой  $\delta$ ,  $P_{\text{инж}}$  – давление в зоне инжекции ( $P_{\text{инж}} = P_{\text{ср.эж}}$ )

пористой стенкой 2 (система псевдокипения порошка, см. рис. 6.12).

Сжатый воздух, пройдя через пористую стенку, создает псевдокипение порошка перед зазором. Полученная таким образом газопорошковая взвесь инжектируется в сверхзвуковой поток эжектора.

Проницаемость пористой стенки характеризуется коэффициентом объемной пористости  $\Pi$ .

Если стенка изготовлена с использованием порошковой технологии спекания сферических частичек диаметром  $d_0$ , то коэффициент объемной пористости  $\Pi$  просто рассчитать с помощью соотношения:

$$\Pi = 1 - N \frac{\pi \cdot d_0^3}{6}, \quad (6.6)$$

где  $N$  – число сферических частиц в единице объема пористой структуры.

Наибольшая пористость достигается при использовании металлических порошков. Например, при использовании схемы кубической укладки частиц максимальный коэффициент объемной пористости может достигнуть величины  $\Pi = 0,476$ . При таком коэффициенте объемной пористости, согласно закону Дарси, потери давления на пористой стенке толщиной 2 мм составляют 2 раза. Тогда при  $P_{\text{вх}} = 2$  МПа, давление в зоне кипения  $P_{\text{кип}} = 1$  МПа.

В таком случае, если статическое давление на срезе эжектора будет равно  $6 \cdot 10^5$  Па, согласно соотношения (6.5)  $\Delta P_{\text{заз}} = 4 \cdot 10^5$  Па. Однако для достоверного расчета необходимо оценить потери давления в узком зазоре.

Известно, что в общем случае потери давления при течении потока в узком зазоре складываются из потерь на трение, местного сопротивления и потерь на ускорение потока. Таким

образом, для определения указанных потерь в зазоре  $\Delta P_{\text{заз}}$  используется известное выражение типа [94]:

$$\Delta P_{\text{потер. заз}} = \left[ \xi_x \left( \frac{L_{\text{заз}}}{d_{\text{внеш}}} + \frac{L_{\text{заз}}}{d_{\text{внутр}}} \right) + \xi_{x,i} \right] \times \frac{\bar{\rho}_{\text{см}} \times \bar{W}_{\text{инж}}^2}{2}, \quad (6.7)$$

где  $\xi_x$  – коэффициент гидравлического сопротивления в зазоре (справочные данные),  $L_{\text{заз}}$  – длина зазора,  $d_{\text{внеш}}$  и  $d_{\text{внутр}}$  – внешний и внутренний диаметры зазора ( $d_{\text{внутр}} = d_{\text{эж}}$ , см. рис. 6.11),  $\xi_{x,i}$  – коэффициент местного сопротивления зазора, является функцией отношения площади сечения зазора  $F_{\text{заз вх}}$  на входе к площади сечения зазора на выходе  $F_{\text{заз вых}}$ . При малой площади зазора, что приемлемо для рассматриваемого случая,  $\xi_{x,i} \approx 1$ .  $\bar{W}_{\text{инж}}$  – средняя скорость смеси в зазоре, по оценкам не превышает 50 м/с, т.к. зазор узкий, т.е. гидравлическое сопротивление большое,  $\bar{\rho}_{\text{см}}$  – средняя плотность смеси (газ + порошок) на длине зазора.

Очевидно, массовый секундный расход смеси через зазор равен:

$$m_{\text{см}} = \bar{\rho}_{\text{см}} \cdot F_{\text{заз}} \cdot \bar{W}_{\text{инж}}. \quad (6.8)$$

В рассматриваемом случае будем считать, что  $m_{\text{см}} = m_{\text{р}} + m_{\text{газ}}$ , причем  $m_{\text{р}} = m_{\text{газ}}$ . При этом согласно заданию (см. выше)  $m_{\text{пор}} = 0,01$  кг/с.

Далее в (6.8)  $\bar{\rho}_{\text{см}}$  – средняя плотность смеси. Определяется из уравнения состояния для газа, масса которого равна  $m_{\text{см}}$ , т.е.:

$$\bar{P}_{\text{см}} = \bar{\rho}_{\text{см}} \cdot R_{\text{газ}} \cdot T_{\text{газ}}, \quad (6.9)$$

$$\text{где } \bar{P}_{\text{ср}} = \frac{P_{\text{вх, заз}} + P_{\text{вых, заз}}}{2}.$$

В свою очередь  $P_{\text{вх, заз}} = P_{\text{кип}}$ , а  $P_{\text{вых, заз}} = P_{\text{эж}}$ ,  $R_{\text{газ}} = 287$  Дж/моль · К,  $T_{\text{газ}} = 300$  К.

Приняв  $\bar{W}_{\text{инж}} = 50$  м/с, из (6.8) определяем  $\bar{\rho}_{\text{см}}$  и, далее, из (6.7) рассчитываем потери давления в зазоре  $\Delta P_{\text{потер. заз}}$ . Зная потери давления в зазоре, определяем истинный перепад давления на длине зазора, как:

$$\Delta P_{\text{заз. ист}} = \Delta P_{\text{заз}} - \Delta P_{\text{потер. заз}}. \quad (6.10)$$

Этот перепад давления полностью расходуется на ускорение смеси, т.е.:

$$\Delta P_{\text{заз. ист}} = \frac{\bar{\rho}_{\text{см}} \cdot \bar{W}_{1, \text{инж}}^2}{2}. \quad (6.11)$$

Из (6.11) второй итерацией уточняем  $\bar{W}_{1, \text{инж}}$ . Если значение скорости во второй итерации  $\bar{W}_{1, \text{инж}}$  будет существенно (более 5%) отличаться от значения скорости в первой итерации, то необходимо весь расчет повторить, т.е. провести еще одну или несколько итераций. По уточненному значению  $\bar{W}_{1, \text{инж}}^2$ , используя (6.8), определяем площадь зазора  $F_{\text{заз}}$ .

Зная  $F_{\text{заз}}$ , определяем толщину зазора  $\delta_{\text{заз}}$  (см. рис.6.11). Для этого имеем:

$$F_{\text{заз}} = \pi r_{\text{заз}}^2 - \pi r_{\text{ср. эж}}^2 \quad (6.12)$$

Из (6.12) при известном радиусе среза эжектора  $r_{\text{ср. эж}}$ , определяем наружный радиус зазора  $r_{\text{заз}}$ .

Толщину зазора рассчитываем как (рис.6.13б):

$$\delta = (r_{\text{заз}} - r_{\text{ср. эж}}) \cos 30^\circ, \quad (6.13)$$

где  $30^\circ$  – угол наклона зазора относительно оси эжектора. Найденная толщина зазора  $\delta$  обеспечивает потребный расход порошка для формирования защитного покрытия заданной толщины.

### 6.3.3. Определение длины смесителя (позиция 7 на рис.6.9)

Смеситель является одним из вспомогательных элементов газодинамического тракта. Предназначается для турбулентного перемешивания частиц порошка, поступившего из дозатора, со сверхзвуковым потоком газа-носителя, образовавшегося в эжекторе.

Известно, что при турбулентном течении газа в канале для тщательного перемешивания газовой и твердой фазы, длину смесителя достаточно взять равной или более 10-ти диаметрам канала (трубы). Таким образом,

$$L_{\text{см}} = 10 \cdot D_{\text{тр}}, \quad (6.14)$$

где  $D_{\text{тр}}$  выбирается из конструктивных соображений зазора дозатора порошка, где  $r_{\text{заз}} = r_{\text{тр}}$  (рис.6.12б)

### 6.3.4. Расчет геометрии диффузора и параметров течения на выходе

Диффузор выполняет важную функцию в газодинамическом тракте станда. В его канале происходит как более тщательное перемешивание фаз, так и повышение статических параметров гетерогенной смеси перед ускорителем.

Схема диффузора представлена на рис.6.9, позиция 8.

Расчет геометрических размеров диффузора осуществляется по параметрам газовой фазы, поскольку массовая концентрация твердой фазы в потоке составляет не более 10% и не оказывает влияния на газодинамику течения газовой фазы. Для выполнения расчета необходимо знать как параметры газового потока эти в дальнейшем используются в качестве параметров газовой фазы на входе в сверхзвуковое сопло. Они являются определяющими для получения на выходе из сопла необходимых параметров гетерогенного сверхзвукового потока, формирующего защитное покрытие.

Таким образом, для расчета геометрии сверхзвукового диффузора используются следующие параметры газовой фазы:

а) на входе в диффузор:

- скорость,  $V_{\text{газ, вх}}$  и число Маха,  $M_{\text{газ, вх}}$ ;
- статическое давление  $P_{\text{вх}}$  (давление в смесителе 7, рис.6.9);
- статическая температура  $T_{\text{вх}}$ ;
- плотность  $\rho_{\text{вх. газ}}$ .

Все указанные выше параметры соответствуют одноименным параметрам на выходе из эжектора, поскольку на длине смесителя указанные параметры слабо меняются (стенки смесителя, как правило, теплоизолируются).

б) На выходе диффузора

Параметры на выходе из диффузора рассчитываются с учетом рода формируемого покрытия (металлическое или неметаллическое).

Кроме того, эти параметры зависят от некоторых технологических характеристик, таких как: толщина покрытия, его геометрическая форма, скорость нанесения и др.

Так, например, для формирования антикоррозионных покрытий из цинка на плоских стальных поверхностях металлоконструкций, параметры газовой фазы на выходе из диффузора должны иметь следующие величины:

- скорость газовой фазы,  $V_{\text{газ, вых}} \approx 50$  м/с;
- давление газовой фазы,  $P_{\text{вых}} \approx 2$  МПа;
- температура газовой фазы,  $T_{\text{вых}} \approx 600$  К.

В этой связи, расчет геометрии сверхзвукового диффузора должен проводиться с учетом значений указанных выше параметров. Процедура расчета осуществляется с использованием газодинамических таблиц для выбранного рода газа-носителя.

Параметры твердой фазы на выходе из диффузора, такие как скорость частиц  $V_{\text{р, вых}}$  и их температура  $T_{\text{р, вых}}$ , должны быть рассчитаны по изложенному в гл.3 упрощенному алгоритму, так как они в дальнейшем являются исходными для расчета аналогичных параметров на выходе из сопла.

#### *Расчет геометрических размеров диффузора*

а) радиус входной части диффузора

Рассчитывается с использованием интегрального уравнения неразрывности потока в виде:

$$m_{\text{см}} = \rho_{\text{вх. газ}} \cdot F_{\text{вх}} \cdot V_{\text{вх. газ}}, \quad (6.15)$$

где  $V_{\text{вх. газ}}$  – скорость газа на выходе из смесителя (см. выше),  $\rho_{\text{вх. газ}}$  – плотность газа на выходе из смесителя.

Определив  $F_{\text{вх}}$ , далее имеем:

$$F_{\text{вх}} = \pi r_{\text{вх}}^2.$$

$$\text{Тогда } r_{\text{вх}} = \sqrt{\frac{F_{\text{вх}}}{\pi}}.$$

б) радиус критической части диффузора

Площадь и радиус критики диффузора рассчитываются с использованием газодинамических таблиц [90].

в) радиус выходной части диффузора

Площадь и радиус выходной части диффузора рассчитываются с использованием газодинамических таблиц [90].

#### **6.3.5. Алгоритм расчета геометрии сверхзвуковой части ускорителя**

Расчета геометрии сверхзвуковой части ускорителя будем проводить для случая формирования антикоррозионного цинкового покрытия указанных выше размеров. Поэтому, как отмечалось, параметры состояния газа-носителя на входе в сопло примем равными:

- статическое давление  $P_{\text{вх}} = 2$  МПа;

- статическая температура  $T_{\text{вх}} = 600$  К.

#### *Алгоритм расчета*

1. Рассчитываем отношение  $P_{\text{вых}} / P_{\text{вх}}$ , где  $P_{\text{вых}} = 10^5$  Па, так как сопло должно работать в расчетном режиме, при котором статическое давление на выходе из сопла должно быть равно давлению окружающей сопло среды, т.е. атмосферному давлению.

Таким образом, согласно заданным параметрам, имеем:  $P_{\text{вых}} / P_{\text{вх}} = 0,05$ .

2. Используя газодинамические таблицы для воздуха, а также установленное значение  $P_{\text{вых}} / P_{\text{вх}} = 0,05$ , определяем все параметры на срезе сопла такие, как:

$$M_{\text{ср}}, \frac{\rho_{\text{кр}}}{\rho_{\text{ср}}}, \frac{T_{\text{кр}}}{T_{\text{ср}}}, \frac{P_{\text{кр}}}{P_{\text{ср}}}.$$

При этом  $M_{\text{ср}} = \frac{W_{\text{ср}}}{a_{\text{ср}}}$ , где скорость звука на срезе сопла:

$$a_{\text{ср}} = \sqrt{kRT_{\text{ср}}}.$$

3. Далее, используя выражение (6.2), рассчитываем массовый секундный расход газа-носителя в сопловом насадке, который оказался равным:

$$m_{\text{газ}} \approx 0,25 \text{ кг/с}.$$

4. Площадь критического сечения сопла рассчитывается с использованием уравнения неразрывности в виде:

$$F_{\text{кр}} = \frac{m_{\text{газ}}}{\rho_{\text{кр}} \cdot W_{\text{кр}}}, \quad (6.16)$$

где  $W_{\text{кр}} = \sqrt{k \cdot R \cdot T_{\text{кр}}}$ .

5. Расчет длины и угла раскрытия сопла (рис.6.13).

Длина сопла однозначно связана с процессом разгона частицы до уровня критической скорости.

Проведенные исследования установили, что для достижения частицей из цинка критической скорости длина сопла  $L_{\text{соп}}$  должна составлять арргох 0,2 м.

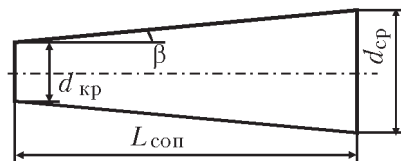


Рис.6.13. Расчет газовой динамики и теплообмена в неизоэтермическом гетерогенном потоке в элементах конструкции газодинамического тракта стенда

Расчет углов раскрытия сопла осуществляется исходя из технологии их изготовления. Согласно рисунку, угол раскрытия сопла  $\beta$  можно определить, используя соотношение:

$$\operatorname{tg}\beta = \frac{0,5(h_{\text{ср}} - h_{\text{кр}})}{L_{\text{соп}}}. \quad (6.17)$$

#### 6.4. Расчет газовой динамики и теплообмена в неизоэтермическом гетерогенном потоке

При исследовании механизма формирования защитных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом (НТГДМ) необходимо знать комплекс параметров в момент взаимодействия высокоскоростной частицы с подложкой (стенкой). Основными из таких параметров являются:

- скорость частицы –  $V_p$ ;
- температура частицы –  $T_p$ ;
- скорость несущего газового потока –  $u_{\text{газ}}$ .

Точное значение скорости несущего газового потока  $u_{\text{газ}}$ , скорости частиц  $V_p$  на выходе из газодинамического тракта стенда и ее температуры  $T_p$  можно получить только в том случае если расчет газодинамических параметров газовой и твердой фазы проводится на всей длине тракта – от дозатора порошка до среза сверхзвукового ускорителя (сопла).

Указанные параметры по длине газодинамического тракта можно определить двумя методами:

- экспериментально, с использованием лазерных доплеровских измерителей скорости (ЛДИС) [49, 80...83];
- теоретически, путем численного решения системы дифференциальных уравнений неразрывности, движения и энергии, записанных как для газовой, так и для твердой фазы [4, 91, 103, 107, 110].

С целью упрощения расчета в диссертации разработан упрощенный алгоритм расчета, который базируется на использовании интегральных уравнений второго закона механики Ньютона.

##### 6.4.1. Основы газодинамики течения частицы в до- и сверхзвуковых потоках газа-носителя

Частица, инжектируясь в до- или сверхзвуковой поток газа-носителя, ускоряется под действием аэродинамической силы  $F_{\text{аэр}}$ . Согласно закону аэродинамики сила, действующая на частицу в газовом потоке, может быть представлена в виде:

$$F_{\text{аэр}} = C_x \cdot \frac{\rho_{\text{газ}} \cdot (u_{\text{газ}} - V_p)^2}{2} \cdot F_{\text{мид.р}}, \quad (6.18)$$

где  $C_x$  – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы,  $F_{\text{мид.р}} = \pi r_p^2$  – площадь миделевого сечения,  $r_p$  – радиус частицы.

Коэффициент аэродинамического сопротивления частицы  $C_x$  рассчитывается с использованием зависимостей, представленных в работе [92], где даны результаты исследования коэффициентов аэродинамического сопротивления частиц субмикронного размера, перемещающихся в до- и сверхзвуковых газовых потоках. В результате получены обобщающие критериальные зависимости в виде:

– для дозвукового газового потока:

$$C_{x, M < 1} = 24 \left\{ \operatorname{Re} + S \left[ 4,33 + \frac{3,65 - 1,53 \frac{T_w}{T_{\text{газ}}}}{1 + 0,353 \frac{T_w}{T_{\text{газ}}}} \exp\left(-0,247 \frac{\operatorname{Re}}{S}\right) \right] \right\}^{-1} + \exp\left(-\frac{0,5M}{\sqrt{\operatorname{Re}}}\right) \left[ \frac{4,3 + 0,38(0,03\operatorname{Re} + 0,48\sqrt{\operatorname{Re}})}{1 + 0,03\operatorname{Re} + 0,48\sqrt{\operatorname{Re}}} + 0,1M^2 - 0,2M^3 \right] + \left[ 1 - \exp\left(-\frac{M}{\operatorname{Re}}\right) \right] 0,6S. \quad (6.19)$$



В (6.19) критерий  $Re = \frac{\rho_{\text{газ}} \cdot (u_{\text{газ}} - V_p) \cdot d_p}{\mu_{\text{газ}}}$ , где  $d_p$  – диаметр частицы,  $S = M \cdot \sqrt{\frac{k}{2}}$ ,  $k = \frac{C_p}{C_V}$ ,  $\mu_{\text{газ}}$  – коэффициент динамической вязкости газа  $\mu_{\text{газ}} = f(T_{\text{газ}})$ ,  $M = \frac{u_{\text{газ}} - V_p}{a_{\text{зв}}}$ , в свою очередь, скорость звука в газовом потоке  $a_{\text{зв}} = \sqrt{k \cdot R_{\text{газ}} \cdot T_{\text{газ}}}$  – для сверхзвукового газового потока,  $M > 1,75$ :

$$C_{x, M > 1,75} = \frac{0,9 + \frac{0,34}{M_{\infty}^2} + 1,86 \sqrt{\left(\frac{M_{\infty}}{Re_{\infty}}\right)} \left[ 2 + \frac{2}{S_{\infty}^2} + \frac{1,058}{S_{\infty}} \left(\frac{T_w}{T_{\text{газ}}}\right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{S_{\infty}^4} \right]}{1 + 1,86 \sqrt{\frac{M_{\infty}}{Re_{\infty}}}} \quad (6.20)$$

В (6.20) критерий  $Re = \frac{\rho_{\text{газ}} \cdot (u_{\text{газ}} - V_{\text{зас}}) \cdot d_{\text{зас}}}{\mu_{\text{газ}}}$ ,  $S_{\infty} = M_{\infty} \cdot \sqrt{\frac{k}{2}}$ ,  $M_{\infty} = \frac{V_{\text{газ}}}{a_{\text{зв}}}$ ,  $k = \frac{C_p}{C_V}$ .

– для сверхзвукового потока  $1 < M \leq 1,75$ :

$$C_{x, 1 < M \leq 1,75} = C_{x, M < 1} + \frac{4}{3} (M - 1,0) \times (C_{x, M > 1,75} - C_{x, M < 1}). \quad (6.21)$$

#### 6.4.2. Упрощенный алгоритм расчета параметров в элементах конструкции газодинамического тракта стенда

Как отмечалось, упрощенный алгоритм расчета базируется на использовании интегральных соотношений второго закона механики Ньютона. Как известно, эти соотношения правомерно использовать только в том случае, когда сила, действующая на тело массой  $m$ , будет оставаться постоянной в течение всего времени воздействия  $\tau$ .

В анализируемом нами случае телом является частица, масса которой  $m_p$ . Как отмечалось, определяющей силой, действующей на частицу в газовом потоке, является

аэродинамическая сила  $F_{\text{аэр}}$ , которая возникает в результате вязкого взаимодействия частицы с потоком газа-носителя.

Понятно, что в газодинамическом тракте стенда, в силу его функциональных особенностей,  $F_{\text{аэр}}$  не будет оставаться постоянной. Поэтому для выполнения указанного выше условия всю длину газодинамического тракта стенда необходимо разбить на  $n_i$  элементарных участков, на каждом из которых аэродинамическую силу  $F_{\text{аэр}, i}$  можно считать постоянной величиной. На этой концепции построена разработка упрощенного алгоритма расчета.

Конечным результатом расчета по данному алгоритму должно являться изменение скорости газовой фазы  $u_{\text{газ}}$  и скорости частиц  $V_p$  на длине расчетных участков газодинамического тракта стенда.

**Расчет кинематики частицы** подразумевает:

- расчет ускорения частицы  $a_p$  (при ускоренном и замедленном движении);
- расчет времени пролета  $\tau$  частицей расчетного элементарного участка длиной  $L_i$ ;
- расчет скорости частицы в конце участка  $L_i$ .

**Расчет ускорения частицы  $a_p$**  производится с использованием 2-го закона механики Ньютона в виде:

$$a_p = \frac{F_{\text{аэр}}}{m_p}, \quad (6.22)$$

где  $F_{\text{аэр}}$  – аэродинамическая сила, действующая на частицу на длине расчетного участка  $L_i$ . Определяется по формуле (6.18). Масса частицы  $F_{\text{аэр}}$  для сферических частиц равна:  $F_{\text{аэр}}$ , где  $\rho_p$  – плотность материала частицы.

**Расчет времени пролета  $\tau_i$**  расчетного участка длиной  $L_i$  ускоряющейся частицей осуществляется по формуле:

$$L_i = V_{p, i-1} \cdot \tau_i + \frac{a_p \cdot \tau_i^2}{2}, \quad (6.23)$$

где  $V_{p, i-1}$  – скорость частицы на входе в расчетный участок.

**Расчет скорости  $V_{p, i}$**  ускоряющейся частицы в конце расчетного участка  $L_i$  осуществляется по формуле:

$$V_{p,i} = V_{p,i-1} + a_p \tau_i. \quad (6.24)$$

Расчет повторяется для каждого  $i$ -го расчетного участка газодинамического тракта.

При этом следует помнить, что если на длине расчетного участка движение частицы равнозамедленное (например, в диффузоре), в формулах (6.23) и (6.24) ускорение отрицательное.

### **6.4.3. Расчет кинематики частицы в элементах газодинамического тракта**

#### *а) Смеситель газа-носителя и порошка*

Смеситель выполняется в виде цилиндрической трубы, диаметр которой сопоставим с диаметром выходного сечения эжектора. Так как смеситель представляет собой короткую трубу (длина смесителя равна, примерно, десяти его диаметрам), то можно считать, что скорость газового потока  $V_{\text{газ}}$  вдоль трубы меняется слабо. Газодинамическое сопротивление такой короткой трубы незначительное. В таком случае, вплоть до входа в диффузор  $V_{\text{газ}} = \text{const} = V_{\text{ср}}$  – скорость потока на выходе из эжектора (см. раздел 4.1).

Частица, инжестируемая из зазора в газовый поток эжектора (газ-носитель), будет иметь скорость  $W_{\text{инж}}$ , величина которой определена в разделе 6.4.1, причем  $V_{\text{ср}} \gg W_{\text{инж}}$ . Поэтому на всей длине смесителя скорость частицы будет возрастать. Так как скорость газа-носителя принята постоянной по длине смесителя, а скорость частицы меняется, то согласно (6.18) аэродинамическая сила, обеспечивающая ускорение частицы, также будет меняться. В этой связи, как отмечалось, длину смесителя необходимо разбить на  $n$  расчетных участков, на каждом из которых  $F_{i,\text{аэр.}} = \text{const}$ .

Далее расчет изменения скорости частицы по длине смесителя проводится по приведенному выше алгоритму (соотношения 6.18, 6.22, 6.23, 6.24 с учетом 6.19, 6.20, 6.21).

#### *б) Сверхзвуковой диффузор*

В этом элементе газодинамического тракта стенда сверхзвуковой газовый поток сильно тормозится. Частицы твердой фазы, находящиеся в этом потоке и обладающие определенной скоростью, также тормозятся. В силу указанного, на всей длине диффузора аэродинамическая сила  $F_{\text{аэр.}}$ , действующая на каждую из частиц твердой фазы, будет переменной величиной.

Более того, вектор этой силы направлен в сторону, противоположную, вектору скорости частицы, т.е. в диффузоре частицы твердой фазы совершают замедленное движение.

Таким образом, в силу того, что по длине диффузора аэродинамическая сила  $F_{\text{аэр.}}$  величина переменная, расчет скорости частиц будем проводить методом итераций по изложенному выше алгоритму (уравнения 6.18, 6.22, 6.23, 6.24 с учетом 6.19, 6.20, 6.21).

При этом длина диффузора должна быть разбита на  $i$  элементарных участков, на каждом из которых  $F_{i,\text{аэр.}} = \text{const}$ .

#### *в) Сверхзвуковой ускоритель*

Сверхзвуковое сопло является завершающим элементом газодинамического тракта стенда. На длине сопла формируется сверхзвуковой гетерогенный поток (частицы твердой фазы + газ-носитель). При этом параметры частиц (скорость и температура) на выходе из сопла должны быть близки к оптимальным, т.е. уровень этих параметров должен быть таковым, чтобы характеристики покрытия отвечали соответствующим требованиям (ГОСТ 9 301.86 и ГОСТ 9 302.88).

Изменение скорости частицы вдоль сверхзвукового сопла обуславливается ускорением газа-носителя по длине сопла. Поэтому скорость частицы возрастает на всей длине сопла (движение ускоренное). В этой связи  $F_{\text{аэр.}}$  по длине сопла величина переменная. Для правомерности использования изложенного выше алгоритма расчета скорости частиц твердой фазы, длина сопла должна быть разбита на  $i$  элементарных участков, на каждом из которых  $F_{i,\text{аэр.}} = \text{const}$ . Исходными параметрами для проведения расчета являются параметры на выходе из диффузора, которые определены в разделе 6.4.3.

Таким образом, в силу того, что по длине сопла аэродинамическая сила  $F_{\text{аэр.}}$  величина переменная, расчет скорости частиц будем проводить методом итераций по изложенному выше алгоритму (уравнения 6.18, 6.22, 6.23, 6.24 с учетом 6.19, 6.20, 6.21).

#### 6.4.4. Алгоритм расчет теплообмена в элементах конструкции газодинамического тракта стенда

Решение задачи теплообмена между газовой и твердой фазой в газодинамическом тракте стенда сводится к определению температуры частиц твердой фазы в момент формирования покрытия. Определение температуры частицы экспериментальными методами вызывает зачастую непреодолимые трудности, поэтому в инженерной практике широко применяются расчетные методы. Ниже излагается алгоритм такого расчета.

Алгоритм расчета теплообмена в движущейся неизотермической гетерогенной среде строится на базе постулата первого закона термодинамики, записанного для твердого термодинамического рабочего тела (ТРТ) в отсутствии объемных источников или стоков теплоты. Согласно этому постулату теплота, подведенная к телу через его боковую поверхность, расходуется на изменение энтальпии термодинамического рабочего тела.

Как отмечалось, в НТГДМ-технологии частицы, из которых формируются покрытия, не претерпевают фазовых переходов, поэтому уравнение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид:

$$q_{\text{кон},i} \cdot F_{\text{бок}} \cdot \tau_i = m_p \cdot \int c_p \cdot dT, \quad (6.25)$$

где  $q_{\text{кон},i}$  – удельный конвективный тепловой поток, поступивший через боковую поверхность  $F_{\text{бок}}$  частицы массой  $m_p$  при пролете частицей  $i$ -го расчетного участка. Определяется законом конвективного теплообмена Ньютона в виде:

$$q_{\text{кон},i} = \alpha(T_{\text{газ}} - T_p), \quad (6.26)$$

где  $T_{\text{газ}}$  – температура газа-носителя на длине расчетного  $i$ -го участка элемента газодинамического тракта,  $T_p$  – температура частицы, которую необходимо определить,  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи,  $c_p$  – удельная теплоемкость материала частицы.

Интегрирование в правой части уравнения (6.25) проводится в пределах изменения температуры частицы от  $T_{p,\text{нач}}$  до  $T_{p,i}$  на каждом расчетном  $i$ -м участке.

С учетом указанного, уравнение (7.25) принимает вид:

$$\alpha_{p,i}(T_{\text{газ},i} - T_{p,i}) \cdot F_{\text{бок}} \cdot \tau_i = m_p \cdot c_p(T_{p,i} - T_{p,i-1}). \quad (6.27)$$

Согласно теории конвективного теплообмена коэффициент теплоотдачи  $\alpha_{p,i}$  на каждом  $i$ -том участке рассчитывается с использованием критериального соотношения для конвективного теплообмена между поверхностью частицы и несущим газовым потоком. Критериальное соотношение имеет вид:

$$\text{Nu}_{w,\text{газ}} = 2 + 0,03\text{Re}_w^{0,54} \text{Pr}_w^{0,33} + 0,35\text{Re}_w^{0,58} \text{Pr}_w^{0,356}, \quad (6.28)$$

где индекс «w» означает, что для данного критерия определяющей температурой является температура частицы.

В соотношении (6.28):

– критерий Рейнольдса

$$\text{Re}_{w,i} = \frac{\rho_{\text{газ},w,i} \cdot (u_{\text{газ},i} - V_{\text{час},i}) \cdot d_{\text{зас}}}{\mu_{\text{газ},w,i}},$$

– критерий Нуссельта

$$\text{Nu}_{w,i} = \frac{\alpha_i \cdot d_{\text{зас}}}{\lambda_{\text{газ},w,i}},$$

здесь  $d_{\text{зас}}$  – диаметр частицы;

– критерий Прандтля

$$\text{Pr}_{w,i} = \frac{\nu_{w\text{газ},i}}{a_{w\text{час},i}},$$

где  $\nu_{w\text{газ},i}$  – коэффициент кинематической вязкости газа-носителя,  $a_{w\text{час},i} = \frac{\lambda_{\text{час}}}{\rho_{\text{час}} \cdot c_{\text{час}}}$  – коэффициент температуропроводности материала частицы.

Остальные параметры общеприняты.

Из (7.27) следует:

$$T_{p,i} = \frac{\alpha_i \cdot T_{p,i} \cdot F_{\text{бок}} \cdot \tau_i + m_p \cdot c_p \cdot T_{p,(i-1)}}{\alpha_i \cdot F_{\text{бок}} \cdot \tau_i + m_p \cdot c_p}, \quad (6.29)$$

где  $T_{p,(i-1)}$  – температура частицы на предыдущем расчетном участке газодинамического элемента,  $\tau_i$  – время пролета частицей расчетного участка, рассчитывается по формуле (6.23).

Поскольку в выражении (6.29) все параметры зависят от искомой температуры поверхности, то расчет  $T_{\text{час},i}$  проводится методом последовательных приближений.

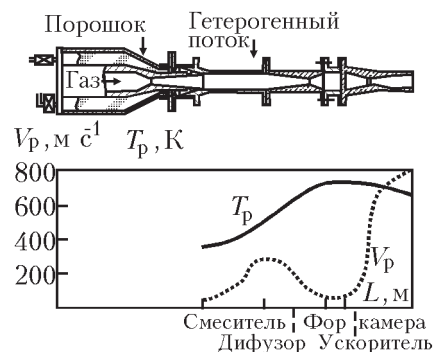


Рис. 6.14. Изменение скорости  $V_p$  и температуры  $T_p$  частиц по длине газодинамического тракта стенда

Результаты расчета скорости  $V_p$  и температуры частиц  $T_p$  по длине газодинамического тракта приведены на рис.6.14.

### 6.5. Типы ускорителей для реализации НТГДМ-технологии

Низкотемпературный газодинамический метод (НТГДМ) формирования защитных и специальных покрытий различного назначения имеет чрезвычайно широкие потенциальные возможности. Это объясняется тем, что применение метода позволяет получить не только разнофункциональные покрытия с высокими адгезионными и когезионными свойствами, но при использовании разнородных смесей порошков можно синтезировать покрытия с нужными свойствами на поверхностях конструкций различных размеров и форм.

Возможности метода определяют перспективы его применение в разнообразных областях промышленности, таких как:

- нанесение антикоррозионных покрытий на внешние и внутренние поверхности труб (нефте- и газопроводы, водоводные магистрали и др.);
- защита от коррозии различных накопительных емкостей, в том числе, танкеров, нефтехранилищ и др.;
- формирование специальных покрытий на неметаллических поверхностях;
- получение некоторых типов термостойких и жаропрочных интерметаллических и металлокерамических покрытий и так далее.

Столь широкий спектр возможностей НТГДМ-технологии требует индивидуального подхода к разработке промышленного оборудования. В этой связи реальные ГДУ с использованием НТГДМ, в зависимости от сложности выполняемых ими технологических процессов, отличаются своими масштабами и себестоимостью продукции. В частности, выполнение на ГДУ разных по сложности технологических процессов зависит от основных элементов ГДУ-типов используемых ускорителей. Именно тип ускорителя, его конструкционные особенности, точность расчета и качество изготовления газодинамического профиля определяют технико-экономические показатели НТГДМ-технологии. К таким показателям относятся: надежность оборудования, энергоемкость, необходимые ресурсы, производительность процесса, его качество и др.

Для реализации такого многообразия технологических задач с методической точки зрения, удобно типы ускорителей разделить на два основных класса:

- ускоряющие каналы с линейным течением гетерогенной смеси;
- ускоряющие каналы с криволинейным течением гетерогенной смеси.

Эти два класса ускоряющих каналов решают практически все виды технологических задач нанесения защитных покрытий на поверхности конструкций.

#### 6.5.1. Ускоряющие каналы с линейным течением гетерогенной смеси

К этому классу ускорителей следует отнести профилированные конические, плоские и дисковые ускорители (сверхзвуковые сопла). Это наиболее простой по алгоритму расчета и изготовлению тип ускоряющих каналов. Он широко применяется в НТГДМ как в экспериментальной, так и производственной практике. Преобразование потенциальной энергии газа в кинетическую энергию потока на до- и сверхзвуковых участках таких ускорителей протекает без существенных потерь, т.е. термодинамический процесс близок к адиабатическому.

Фотографии сверхзвуковых ускорителей конической и плоской формы приведены на рис.6.15 и рис.6.16.



Рис.6.15. Конический ускоритель для формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков



Рис.6.16. Плоский ускоритель для формирования сверхзвуковых гетерогенных потоков



Рис.6.17. Ускоритель пистолетного типа с коническим ускорителем мобильного стенда для работы в полевых или иных условиях [143]

На базе линейных ускорителей разработаны пистолетные устройства для применения НТГДМ-технологии в полевых условиях. Фото такого устройства представлено на рис.6.17.

Практика использования конических и плоских ускорителей для формирования покрытий показала, что сопла указанных профилей малопродуктивны при нанесе-

нии покрытий на внешние поверхности конструкций, так как для реализации технологического процесса необходимо одновременно обеспечить поступательное и вращательное перемещение конструкции.

Эти ускорители вообще не пригодны для формирования покрытий на внутренние поверхности каналов. В этой связи возникла необходимость в разработке принципиально новых ускорителей, например, дисковых [46]. Схемы и фотографии сверхзвукового дискового ускорителя для формирования защитных покрытий на внешние поверхности металлоконструкций приведены на рис.6.18 и рис.6.19.

Уникальность дискового ускорителя определяет его наукоёмкость, которая заключается в особенности расчета ускоряющего канала 6 (рис.6.18). Расчет канала проводится по законам термо-газодинамики до- и сверхзвуковых течений, в нашем

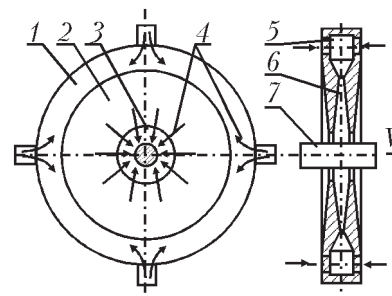


Рис.6.18. Схема дискового ускорителя для нанесения покрытий на внешнюю поверхность металлоконструкций. 1, 2 – корпус; 3, 7 – обрабатываемая металлоконструкция; 4 – направление движения гетерогенного потока; 5 – кольцевой коллектор (форкамера); 6 – дисковый ускоряющий канал



Рис.6.19. Фотография сверхзвукового дискового сопла

случае, течения гетерогенной смеси. В работе алгоритм расчета канала составлен таким образом, что изменение площади канала по радиусу диска обеспечивает ускоряющее течение гетерогенной смеси вдоль радиуса диска к оси его вращения, вдоль которой установлена обрабатываемая деталь 7.

Принцип работы дискового сопла заключается в том, что гетерогенная смесь попадает из магистрали смесителя в коллектор 5. Затем разгоняется в дисковом ускоряющем канале 6 и через выходное сечение кольцевой формы направляется на поверхность изделия 7, которое перемещается продольно оси ускорителя с расчетной скоростью  $V$ . Направление двухфазного потока на рис.6.8 показано стрелками 4.

Эксперименты на лабораторной установке с дисковым соплом показали, что при заданной толщине покрытия, изменяя рабочие параметры гетерогенной смеси (температуру, давление, расход газа и порошка), можно варьировать в широких пределах продольную скорость перемещения образца, то есть фактически изменять производительность процесса формирования покрытия.

Как показали исследования, при использовании подобного ускоряющего канала, можно получать качественные покрытия на поверхности не только труб и прутков, но и на изделиях более сложного профиля (уголок, швеллер, арматура и т.д.).

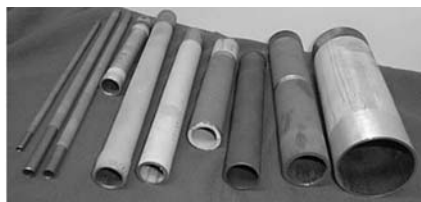


Рис.6.20. Сортамент металлических и керамических труб с покрытиями

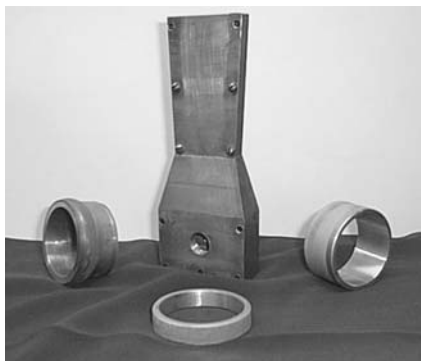


Рис.6.21. Покрытия из тантала разной толщины на поверхности медной трубы

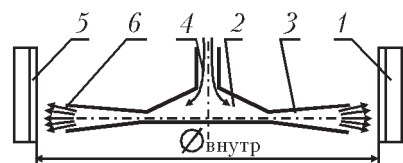


Рис.6.22. Схема устройства для нанесения покрытий на внутреннюю поверхность конструкций:  
1 – труба, 2 – дисковое сопло,  
3 – ускоритель, 4 – гетерогенная смесь,  
5 – покрытие, 6 – сверхзвуковой гетерогенный поток

Фотография сортамента труб с покрытиями, полученными с использованием одного дискового сверхзвукового ускорителя, приведена на рис.6.20 и рис.6.21.

Однако при всех своих преимуществах дисковый ускоритель обладает существенным недостатком, заключающимся в том, что в силу большого удлинения укоряющей сверхзвуковой части (минимум 0,15 м по радиусу), критическое сечение ускорителя располагается на значительном расстоянии от оси симметрии диска. Это значит, что реальная площадь критического сечения, определяющая расход газа-носителя, большая. Поэтому, для получения расчетного режима работы такого ускорителя необходимо задаваться увеличенным секундным расходом газа-носителя, который не всегда соответствует потребностям технологического процесса. В результате, завышенный расход газа-носителя увеличивает энергозатраты, а, следовательно, и себестоимость продукции.

Поэтому применение дискового ускорителя данного типа целесообразно только при нанесении покрытий на внешние поверхности металлоконструкций малых размеров (примерно до 40...60 мм). Указанный недостаток устраняется путем изменения конструкции ускорителя (см. ниже).

Среди технических проблем, для решения которых может быть успешно применена НТГДМ-технология, относится проблема нанесения защитных и специальных покрытий на внутренние поверхности каналов разных профилей. Для реализации такой технологии, в работе предложен один из типов ускорителя, схема которого приведена на рис.6.22.

Отличие данного дискового ускорителя от рассмотренного выше выражается только в направлении ускорения гетерогенной смеси. Гетерогенный поток в таком диске направлен от оси симметрии диска к его периферии. Недостаток, присущий предыдущему дисковому ускорителю, здесь устранен. Однако в силу значительного удлинения укоряющей части, ускоритель данного типа можно использовать для формирования покрытий на внутренних поверхностях каналов больших диаметров, более 300 мм.

Указанный недостаток устраняется также путем изменения конструкции ускорителя (см. ниже).

### 6.5.2. Ускоряющие каналы с криволинейным течением гетерогенной смеси

Для решения ряда специальных задач по нанесению защитных покрытий НТГДМ-технологией на внешние и внутренние поверхности металлоконструкций сложной формы в работе созданы ускорители с поворотными ускоряющими каналами. В таких ускорителях частицы отклоняются от прямолинейной траектории. Проведенные на лабораторной установке эксперименты с поворотными ускорителями показали принципиальную возможность формирования качественных покрытий при повороте потока на  $60^\circ \dots 90^\circ$  и более. Это позволило разработать уникальные наукоемкие технологии формирования покрытий как на внешних [144], так и на внутренних [145] поверхностях металлоконструкций разных форм.

Наукоемкость поворотных ускорителей выражается в специальном профилировании ускоряющих трактов по законам термо – газодинамики таким образом, чтобы частицы гетерогенной смеси в процессе ускорения под воздействием аэродинамической силы следовали за линиями тока газа-носителя даже при повороте потока. Экспериментально, а затем и расчетом доказано, что поворот гетерогенного потока возможен только в

том случае, если частицы будут обладать малой массой, т.е. если частицы будут иметь субмикронный размер – 2...5 мкм.

Поворот гетерогенного потока обеспечивает выгодные преимущества, что позволяет видоизменить и усовершенствовать конструкцию ускоряющих каналов второй группы. Например, возможность поворота потока на завершающей стадии ускорения позволяет располагать канал ускорителя вдоль его продольной оси. Такой прием уменьшает диаметр ускорителя до незначительных размеров (реализованный сегодня минимальный габаритный размер составляет ~ 40 мм). Ускорители с расположением ускоряющего канала вдоль продольной оси получили наименование продольных ускорителей (сопл).

К основным недостаткам таких ускорителей следует отнести их относительно большие габаритные размеры. Это ограничивает их применение для каналов малых размеров (менее 50 мм).

Однако сочетание достоинств ускоряющих каналов с поворотом гетерогенного потока дает возможность значительно расширить область применения НТГДМ-технологии.

Схема ускорителя с криволинейным течением гетерогенного потока для формирования покрытий на внешние поверхности металлоконструкций [145] приведена на рис.6.23.

Покрытие из меди на основу из карбида бора, выполненное с использованием продольного сопла (рис.6.23), приведено на фотографии, рис.6.24.

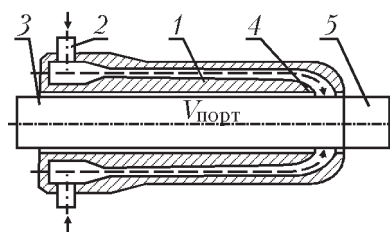


Рис.6.23. Сопло продольное для формирования покрытий на внешние поверхности металлоконструкций.  
1 – продольное сопло, 2 – подача гетерогенной смеси, 3 – обрабатываемая деталь, 4 – сверхзвуковой гетерогенный поток, 5 – нанесенное покрытие,  
 $V_{\text{прот.}}$  – скорость продольной протяжки обрабатываемого изделия

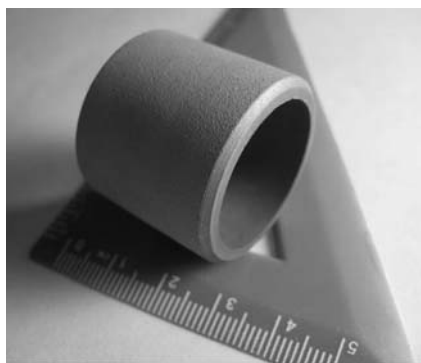


Рис.6.24. Медное покрытие, толщиной 52 мкм, на поверхности детали из карбида бора

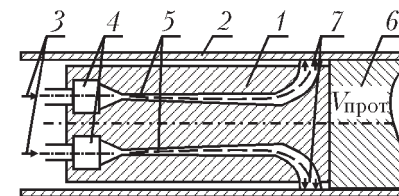


Рис.6.25. Схема продольного ускорителя (сопла) для формирования покрытий на внутренние поверхности каналов.  
1 – продольное сопло, 2 – обрабатываемый канал (труба), 3 – подача гетерогенной смеси, 4 – кольцевой коллектор, 5 – ускоряющие кольцевые каналы, 6 – нанесенное покрытие, 7 – сверхзвуковой гетерогенный поток,  
 $V_{\text{прот.}}$  – скорость продольной протяжки обрабатываемого изделия



Рис.6.26. Сопло продольное для формирования покрытий на внутренние поверхности каналов: габаритный диаметр 90 мм, размер щели на выходе из сопла 2,5 мм [144]



Рис.6.27. Элементы продольного сопла для формирования покрытий на внутренние поверхности каналов

Схема ускорителя с криволинейным течением сверхзвукового гетерогенного потока для формирования покрытий на внутренней поверхности каналов (трубы, коробы и др.) [144] приведена на рис.6.25.

Фотографии продольного ускорителя для формирования покрытий на внутренних поверхностях каналов представлены на рис.6.26 и рис.6.27.

На рис.6.28 представлен образец покрытия из цинка, полученного с использованием разработанного продольного сопла, (рис.6.26). Покрытие из цинка наносилось без предварительной обработки поверхности. Перемещение трубы продольное. Скорость протяжки 0,4 м/с. Использовался порошок субмикронного диапазона с дисперсностью 2...5 мкм. Толщина покрытия равномерная и составила  $50^{\pm 5}$  мкм. Поверхность покрытия зернистая. Высота шероховатостей не превышала 1,5 мкм. По



Рис.6.28. Покрытие из цинка на внутренней поверхности стальной трубы



Рис.6.29. Покрытие из алюминия на внутренней поверхности стальной трубы

оценкам пористость покрытия менее 1%, закрытая. Тесты не обнаружили наличие в покрытии проницаемости.

На фотографии рис.6.29 представлен образец покрытия из алюминия, полученного также с использованием продольного сопла, (см. рис.6.26). Как и ранее покрытие из алюминия наносилось без предварительной обработки поверхности. Перемещение трубы продольное. Скорость протяжки 0,6 м/сек. Использовался отечественный порошок марки АСД-1 с дисперсностью 10...100 мкм (производитель Волгоградский алюминиевый завод). Толщина покрытия составила  $100^{\pm 20}$  мкм. Пористость покрытия менее 1%, закрытая. Наличие проницаемости в покрытии не обнаружено.

На рисунке 6.30 приведена фотография покрытия из алюминия, нанесенного на внутреннюю поверхность стеклянной трубы диаметром 60 мм, с использованием продольного соплового ускорителя диаметром 40 мм.

Качество покрытия (адгезия, проницаемость и др.) высокое.

При термообработке обнаружен эффект растрескивания стеклянной трубы при нанесении толстых металлических покрытий, толщиной  $\delta > 100$  мкм. В этой связи при использовании НТГДМ-технологии для формирования покрытий



Рис.6.30. Покрытие из алюминия (порошок АСД-1) на внутренней поверхности стеклянной трубы



Рис.6.31. Покрытия из алюминия, никеля, цинка, тантала и  $Al_2O_3$  на разных металлических и неметаллических поверхностях внешних и внутренних

значительной толщины следует учитывать различия коэффициентов объемного расширения материалов основы и порошка.

Разнообразие покрытий на внешних и внутренних поверхностях труб и цилиндров разных диаметров приведены на рис.6.31.

На рис.6.32. представлены некоторые варианты технического дизайна, выполненного с использованием НТГДМ-технологии. В этом плане возможности НТГДМ-технологии практически не ограничены.

На рисунке 6.30 приведена фотография покрытия из алюминия, нанесенного на внутреннюю поверхность стеклянной трубы диаметром 60 мм, с использованием продольного соплового ускорителя диаметром 40 мм.

Качество покрытия (адгезия, проницаемость и др.) высокое.

По истечению некоторого периода времени на стеклянной трубе обнаружен продольная трещина. В последствии этот эффект обнаружен и при осмотре других образцов.



Рис.6.32. Технический дизайн



В этой связи следует иметь в виду, что при нанесении толстых металлических покрытий, толщиной  $\delta > 100$  мкм. Необходимо учитывать различие коэффициентов объемного расширения материалов основы и порошка.

Разнообразие покрытий на внешних и внутренних поверхностях труб и цилиндров разных диаметров приведены на рис.6.31.

На рис.6.32. представлены некоторые варианты технического дизайна, выполненного с использованием НТГДМ-технологии. В этом плане возможности НТГДМ-технологии практически неограничены.

## Глава 7

### Характеристики защитных покрытий и перспективы использования НТГДМ-технологии

---

Накопленный многолетний опыт разработки и совершенствования «Низкотемпературного газодинамического метода» в МАИ, а также исследования, проведенные отечественными и зарубежными учеными [142] по совершенствованию «Низкотемпературного газодинамического метода» («Cold Spray») [5, 6], позволяют провести некоторый системный анализ полученных результатов как в научном, так и в прикладном плане.

В этой связи, опубликованные в данной монографии результаты исследований, проведенные в МАИ по НТГДМ-технологии, на взгляд автора окажутся существенным дополнением к имеющимся уже публикациям.

В этом плане, выполненные в МАИ разработки методов и средств реализации НТГДМ-технологий являются важнейшими в производстве как изделий авиационной и ракетно-космической техники, так и многофункциональной защиты металлоконструкций от различных климатических и других воздействий.

В данной главе приведены характеристики защитных покрытий, полученных в МАИ с применением НТГДМ-технологий. Отражены также возможные перспективы внедрения разработанных в МАИ НТГДМ-технологий в разных отраслях производства.

#### 7.1. Влияние покрытий на механические свойства материалов в широком диапазоне изменения температуры

Статические испытания механических свойств образцов с покрытиями и без покрытий проводились во Франции, г.Вернон, в «Национальной научно-исследовательской лаборатории ракетных двигателей». При этом использовались стандартные типы образцов, которые, как правило, применяются для проведения подобных испытаний (см. рис.7.1).

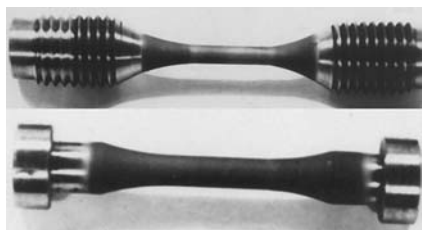


Рис.7.1. Фотографии медных образцов с покрытием из карбида ниобия для испытаний механических свойств

Методика исследования заключалась в следующем. Жаропрочные покрытия простые и композиционные наносились на образцы с использованием НТГДМ – технологии, рис.7.1. Толщины покрытий, например, из карбида ниобия (NbC) на стандартных образцах их меди М1 колебалась в пределах 40...50 мкм. Толщины композиционных покрытий, примерно, аналогичные.

Изменение температуры образцов в процессе механических испытаний, варьировалась в диапазоне от 20К (температура жидкого водорода) до 700К. Это достигалось путем помещения испытуемых образцов в крио- и термостаты. В этих же условиях прикладывалась механическая нагрузка на образцы.

Цель указанных исследований заключалась в том, чтобы выявить влияние разных по композиции покрытий на основные механические характеристики образцов. Материалы штатных образцов выбирались аналогичные тем, которые обычно применяются в качестве внутренних стенок кислородо – водородных ЖРД. В частности, одним из штатных материалов для образцов была взята медь марки М1 (Россия), а также сплав CuAgZr (Франция).

Результаты исследований приведены на рис.7.2, 7.3 и 7.4.

Анализ полученных при исследовании данных показал значительное влияние покрытий на изменение механических свойств штатных образцов. Установлено, что сравнительно тонкий поверхностный слой покрытия из карбида ниобия (NbC) толщиной ~ 40 мкм заметно влияет на статическую прочность образца из CuAgZr диаметром 5 мм. Например, (см. рис.7.2) если при криогенных температурах напряжения разрыва  $\sigma_B$  указанного материала с покрытием и без него

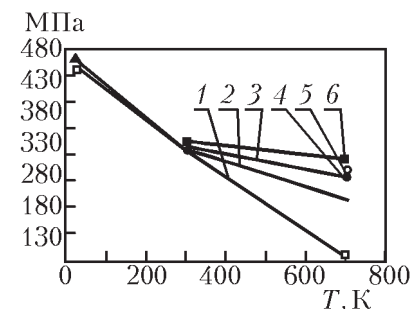


Рис.7.2. Изменение напряжения разрыва от температуры для образцов с покрытием и без покрытия.

1 – Медь М1 (Россия) с покрытием NbC, 2 – сплав CuAgZr (Франция) без покрытия, 3 – сплав CuAgZr с покрытием NbC, 4 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – интерметаллид), 5 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – плакированный), 6 – сплав CuAgZr с покрытием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr + Si

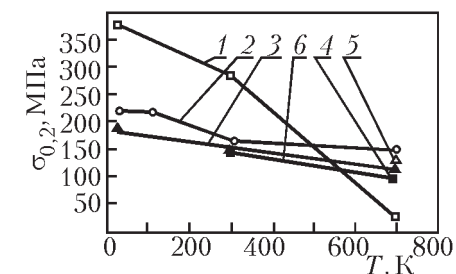


Рис.7.3. Изменение предела упругости от температуры для образцов с покрытием и без покрытия.

1 – Медь М1 (Россия) с покрытием NbC, 2 – сплав CuAgZr (Франция) без покрытия, 3 – сплав CuAgZr с покрытием NbC, 4 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – интерметаллид), 5 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – плакированный), 6 – сплав CuAgZr с покрытием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr + Si

совпадают, то в области повышенных температур (700К)  $\sigma_B$  материала с покрытием возрастает до 20%.

Иначе оказывает влияние покрытие на предел упругости  $\sigma_{0.2}$  материала (см. рис.7.3) В установленном в эксперименте диапазоне изменения температуры (от 20К до 700К)  $\sigma_{0.2}$  образца с покрытием на 10...20% ниже аналогичного параметра для образца без покрытия. Однако, не смотря на снижение предела упругости, его уровень остается достаточно высоким, удовлетворяющим требованиям для конструкционных материалов.

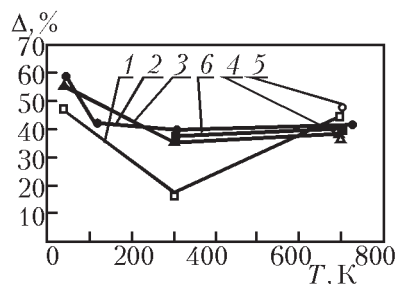


Рис.7.4. Изменение относительного удлинения образцов с покрытием и без покрытия от температуры.

1 – Медь М1 (Россия) с покрытием NbC, 2 – сплав CuAgZr (Франция) без покрытия, 3 – сплав CuAgZr с покрытием NbC, 4 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – интерметаллид), 5 – сплав CuAgZr с покрытием NiAl + NbC + Si (NiAl – плакированный), 6 – сплав CuAgZr с покрытием  $Al_2O_3 + MgOAl_2O_3 + Cr + Si$

На рис.7.4 приведены данные испытаний штатного материала CuAgZr с покрытием и без покрытия. Видно, что относительные удлинения штатного образца и образца с покрытием заметно отличаются только в области криогенных температур (20...200К), где анализируемый параметр для образца с покрытием возрастает по сравнению со штатным образцом на 20%.

На указанных выше рисунках приведены также механические характеристики образцов CuAgZr с нанесенными на них композиционными покрытиями класса керамических металлов (керметов), синтезируемых НТГДМ-технологией. Исследования проведены при температуре 700К. Видно, что композиционные покрытия оказывают заметное влияние на механические свойства штатного материала CuAgZr. Причем композиты разных составов по-разному влияют на изменение свойств. Это указывает на тот факт, что, нанося с использованием НТГДМ – технологии покрытия из разных композиций, можно изменять механические свойства конструкционных материалов, добиваясь их необходимого уровня.

Испытания показали, что предел прочности  $\sigma_B$  при температуре 20К у образцов с покрытиями увеличивается на 15...20%. Предел текучести  $\sigma_{0,2}$  в 2,58 раза, модуль упругости  $E$  на 57%. При температуре 300К те же характеристики увеличиваются на 52%, в 3,69 раза и на 57%, соответственно.

Характеристики пластичности при этом понижаются, но остаются на достаточно высоком уровне. Серия испытаний по выявлению влияния покрытий на изменение механических свойств материалов подложки завершилась исследованием этого факта на образцах из электролитической меди М1.

Таблица 14

Результаты испытаний на статическую прочность медных образцов с покрытием из NbC и без покрытия

Вид образца	Температура испытаний, T	Предел прочности $\sigma_B$	Предел текучести $\sigma_{0,2}$	Модуль упругости E	Относ. удлинение при разрыве, $\delta$
	К	МПа	МПа	МПа	%
Образец без покрытия	20	376	127	100000	80
	300	288	86	98000	85
Образец с покрытием из NbC	300	440	317	154000	49
	20	448	328	157000	47

Как и ранее, испытания на статическую прочность проводились по классической методике. При этом на стандартные образцы их меди М1 наносилось покрытие из карбида ниобия, NbC. Толщина покрытия на образцах находилась в пределах 40 мкм. Некоторые механические характеристики образцов с покрытием из карбида ниобия (NbC) приведены в табл.14 и диаграмме рис.7.5.

Дать строгое научное обоснование обнаруженным при испытаниях особенностям поведения механических характеристик штатного образца с покрытием сегодня не представляется возможным, поскольку это должно стать предметом исследования специалистов-материаловедов.

Объяснение выявленного влияния покрытий на изменение механических свойств образцов эффектом наклепа на наш взгляд является не убедительным.

Можно предположить, что установленный эффект изменения свойств материалов с покрытием, обусловлен механизмом взаимодействия высокоскоростных частиц малой дисперсности с подложкой. В частности, сверхвысокой концентрацией удельной энергии в зоне удара. Последнее вызывает появление новых ударных процессов, например, динамической твердофазной диффузии [2, 3], которая на несколько порядков протекает более интенсивно, чем твердотельная термодиффузия [4].

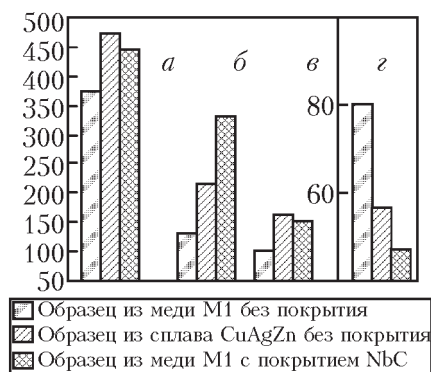


Рис.7.5. Диаграмма механических свойств образцов с покрытием и без покрытия.

А) – предел прочности, МПа; В) – предел текучести, МПа;  
С) – модуль упругости, ГПа; Д) – относительное удлинение, %

Эффект влияния покрытий на механические свойства материалов основы обнаружен другими авторами при проведении подобных исследований [150]. В работе отмечается, что покрытия из нитрида титана ( $TiN$ ) и карбонитрида титана ( $TiC_xN_y$ ) существенно повышают микротвердость и износостойкость поверхностей деталей.

## 7.2. Характеристики защитных покрытий при воздействии диссоциированного кислородо-водородного потока

По описанной в разделе 2.3.5 методике проведены экспериментальные исследования жаропрочности и термостойкости нескольких типов композиционных покрытий при воздействии на них высокотемпературного кислородо-водородного потока. Указанные характеристики исследовались с применением двух типов образцов с покрытиями – неохлаждаемые (при испытании на жаропрочность, рис.7.5 и рис.7.6) и охлаждаемые (при испытании покрытий на термостойкость, рис.7.8 и рис.7.9).

Композиционный состав покрытий «набирался» из порошков оксидов, карбидов и металлов разной дисперсности в соответствующих пропорциях по массовым долям. В качестве наполнителя в составе композиционного покрытия использовался пластичный металл. Спектр состава покрытий выбирался обоснованно, с учетом функциональных характеристик каждого из компонентов. Например, введение в состав композита

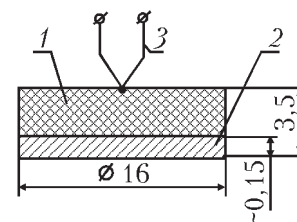


Рис.7.6. Схема образца для испытания на жаропрочность покрытия.

1 – стенка из ниобия;  
2 – композиционное покрытие;  
3 – платина-платинородиевая термопара

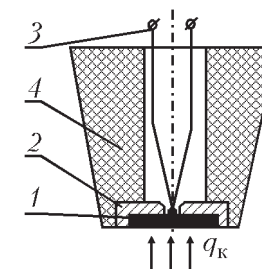


Рис.7.7. Схема модели для испытания на жаропрочность покрытий.

1 – образец из ниобия с покрытием;  
2 – втулка из карбида бора (BC);  
3 – платина-платинородиевая термопара; 4 – обтекатель из графита;  
 $q_w$  – конвективный тепловой поток

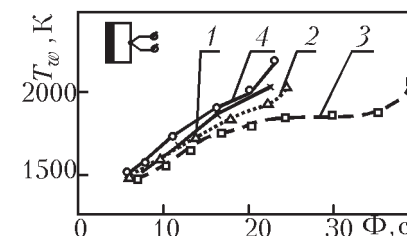


Рис.7.8. Изменение температуры передней поверхности  $T_w$  покрытий за время экспозиции тепловым потоком плотностью  $q_w = 2500$  кВт/м<sup>2</sup>.

1 – композиционное покрытие NbC + NiAl + Si (1), 2 – композиционное покрытие NbC + NiAl + Si (2), 3 – композиционное покрытие NbC + NiAl + плакировка Si, 4 – композиционное покрытие  $Al_2O_3 + MgOAl_2O_3 + Cr + Si$

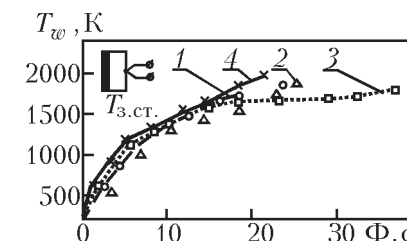


Рис.7.9. Изменение температуры задней поверхности покрытий  $T_{3.ст}$  за время экспозиции тепловым потоком плотностью  $q_w = 2500$  кВт/м<sup>2</sup>.

1 – композиционное покрытие NbC + NiAl + Si (1), 2 – композиционное покрытие NbC + NiAl + Si (2), 3 – композиционное покрытие NbC + NiAl + плакировка Si, 4 – композиционное покрытие  $Al_2O_3 + MgOAl_2O_3 + Cr + Si$

порошка кремния обосновано его способностью к интенсивному окислению с образованием на поверхности покрытия тонкой пленки расплава  $\text{SiO}_2$ . Мгновенное образование пленки на поверхности в дальнейшем обеспечивала блокировку диффузии кислорода в объем покрытия, что делало покрытие термостойким.

Полидисперсность порошка каждого из компонентов обуславливается основными положениями, полученными в результате теоретического анализа, изложенного в гл.3 и 4.

Испытания покрытий проводились в условиях, адекватных термохимическим параметрам, реализуемым в камере сгорания кислородо-водородного жидкостного ракетного двигателя или других элементах изделий авиационной и ракетно-космической техники.

Дозвуковой высокотемпературный ( $\sim 10000$  К) диссоциированный кислородо-водородный поток создавался с использованием плазмотрона со стабилизацией мощной электрической дуги вихрем воды (см. рис.2.14).

В области горения дуги молекулы воды, испарившиеся со стенок водяного вихря, диссоциируют на атомы водорода и кислорода.

Методика испытаний сводилась к следующему. На первом этапе исследования с целью определения удельного теплового потока  $q_w$  к стенке неразрушаемой модели предварительно проводилось калориметрирование кислородо-водородного потока на выбранном режиме работы плазмотрона. Схема модели для испытаний приведена на рис.7.6.

Во время эксперимента проводилось измерение температуры задней стенки  $T_{з.ст.}$  с помощью термопары и температуры поверхности покрытия  $T_w$  методом электроннооптической пирометрии.

Регистрация показаний термопары и пирометра осуществлялась либо на осциллографе, либо на ЭВМ. Огневые испытания образцов проводились при разных значениях  $q_w$ . Результаты испытаний неохлаждаемых образцов из ниобия с двумя типами термостойких покрытий приведены в табл.15.

Таблица 15

**Результаты испытаний неохлаждаемых образцов из ниобия с двумя типами термостойких покрытий**

№ образца	$q_w$	$T_{з.ст.}$	Время испытания	Композиционный состав покрытия
	кВт/м <sup>2</sup>	К	сек	
5	300	1420	22	MoSi <sub>2</sub> – подслоя. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr + Si – покрытие
7	1000	1450	14,0	NbC + NiAl + Cr + Si
	1250	1600	12,0	
	1500	1700	10,8	
8	1800	1820	7,8	MoSi <sub>2</sub> – подслоя. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Cr + Si – покрытие
	1500	1870	11,4	
	1880	2000	6,0	

После проведения испытаний неохлаждаемых образцов (№5, 7, 8, см. таблицу) не обнаружено нарушений сплошности покрытия, его расплава, уноса массы и других дефектов.

На втором этапе исследований проводилось испытание неохлаждаемых образцов с покрытиями с целью определения их термостойкости. Образцы из ниобия с разными композиционными покрытиями, защищенные графитовой оправкой (см. рис.7.7), вводились в высокотемпературный кислородо-водородный поток и перемещались вверх по потоку (в более высокотемпературную зону набегающего потока) до тех пор, пока не наступало разрушение термостойкого покрытия. В ходе исследований по методике, изложенной в гл.2, определялась температура разрушения композиционных покрытий на подложке из ниобия в кислородо-водородном потоке. Момент разрушения определялся с использованием рапидной видеозаписи при непрерывном хронометрировании процесса.

Результаты исследований неохлаждаемых образцов (№1, 2, 3, 4) приведены на рис.7.8 и рис.7.9. Как и предполагалось, наиболее термостойкими оказались композиции покрытий на образцах №3 и №4.

Вторая серия испытаний проводилась на термостойкость с использованием охлаждаемых моделей. Образцы для моделей выполнялись из меди. На их рабочую поверхность наносились термостойкие покрытия из разных композиционных металло-керамик (керметы). Охлаждаемая часть модели изготовлялась

из медной трубки диаметром  $d = 14$  мм. Средняя часть трубки профилировалась в виде прямоугольного участка площадью  $S = (20 \times 10)$  мм<sup>2</sup>. На эту площадку наносилось композиционное покрытие. Схема такой модели приведена на рис.7.10.

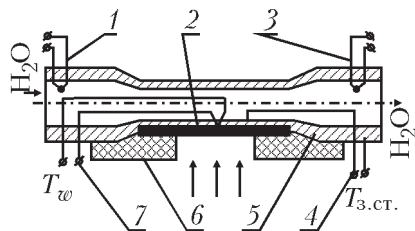


Рис.7.10. Охлаждаемая модель для исследования жаропрочности покрытий в высокотемпературном кислородо-водородном потоке.  
1, 3 – хромель-копелевые термопары для измерения температуры воды;  
2 – покрытие; 4 – медь – константановая термопара для измерения температуры покрытия; 5 – медная стенка; 6 – защита из карбида бора (BC);  
7 – хромель-алюмелевая термопара

Для определения температуры передней  $T_w$  и задней стенки  $T_{з.ст.}$  рабочей поверхности образца в пластину зачеканивались термопары. На переднюю поверхность с покрытием устанавливалась хромель-алюмелевая термопара с диаметром королька (спая)  $d = 0,4$  мм. Перед зачеканкой термопары на внешнюю поверхность образца наносилось композиционное покрытие. Затем в медной стенке с покрытием изготовлялось отверстие для королька термопары. Оно развальцовывалось, устанавливалась термопара, после чего корольки термопары зачеканивались в развальцованном отверстии. При этом тепловоспринимающая поверхность королька термопары делалась плоской (см. рис.7.11, позиция 2).

На заднюю, омываемую водой поверхность устанавливалась медь-константановая термопара, с диаметром королька  $d = 0,3$  мм. Вторым проводником для константановой термопары является медный корпус охлаждаемой модели, рис.7.11.

Для составления теплового баланса воды, на входе и на выходе охлаждаемой модели помещались две хромель-копелевые термопары (см. рис.7.11, позиции 1, 3), которые измеряли на стационарном режиме температуру нагрева воды во время проведения огневых испытаний.

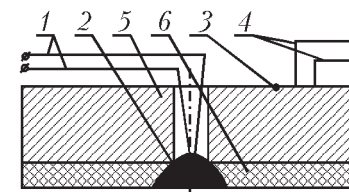


Рис.7.11. Схема заделки термопар в исследуемый образец.  
1 – хромель-алюмелевая термопара; 2 – корольки термопары; 3 – корольки из константана; 4 – медь-константановая термопара; 5 – медная стенка; 6 – покрытие

Для фиксации площади воздействия высокотемпературного кислородо-водородного потока на образец, на его поверхность были наложены две тонкие пластины, изготовленные из карбонитрида бора (BCN).

Таким образом, площадь воздействия кислородо-водородного потока на образец составляла  $F = (20 \times 10)$  мм<sup>2</sup>.

Во время проведения испытаний регистрировался расход воды, г/сек через охлаждаемую модель.

Результаты огневых испытаний охлаждаемых образцов с термостойкими покрытиями в диссоциированном кислородо-водородном потоке при разных уровнях удельного теплового потока  $q_w$  приведены в табл.16.

Таблица 16

Результаты огневых испытаний охлаждаемых образцов с разными покрытиями в диссоциированном кислородо-водородном потоке

Род покрытия	$q_w \times 10^{-3}$	$G_{H_2O}$	$T_w$	$T_{з.ст.}$	$\Delta T_{H_2O}$
	кВт/м <sup>2</sup>	г/сек	К	К	град
NbC	30	50	–	560	80
NiAl + NbC + Si (NiAl – интерметаллид)	25	57	–	455	50
NiAl + NbC + Si (NiAl плакирован Si)	1,88	58,8	447	424	15,0
	12,0	58,8	580	456	48,0
	25	90	560	510	56,0

Визуальное обследование охлаждаемых моделей после огневых испытаний показало отсутствие каких-нибудь повреждений покрытий. На рабочих поверхностях образцов не нарушалась целостность покрытий, отсутствовали вздутия и каверны. Не обнаружено также расплава, изменений толщины покрытий, обусловленных уносом массы и др.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования жаропрочности и термостойкости покрытий позволили установить их эксплуатационные характеристики. Кроме того, используя полученные экспериментальные данные, в работе удалость провести классификацию исследованных покрытий для разных условий их эксплуатации (интенсивный нагрев в агрессивных высокотемпературных средах).

### **7.3. Перспективы использования НТГДМ-технологии**

Как отмечалось ранее «Низкотемпературный газодинамический метод» является логическим развитием «Холодного газодинамического метода (ХГМ)» [5, 6]. В кругах зарубежной научной общественности ХГМ получил наименование «Cold Gas Dynamic Method» или сокращенно «Cold Spray». К этому методу проявляют большой интерес ученые и предприниматели ряда зарубежных стран (США, Япония, Китай, Корея, Германия и др.), которые видят большую перспективу применения этого метода в разных отраслях производства.

Научные исследования, проводимые за рубежом, весьма обширны. Они периодически обсуждаются на Международных форумах, последние из которых проведены в Японии в 2004 г. [142] и в Китае 2008 г.

В настоящее время в нашей стране научные разработки «Холодного газодинамического метода» достаточно широко проводятся в «Институте теоретической и прикладной механики» СО РАН.

Несомненные успехи в разработке оборудования и технологий ХГМ достигнуты фирмой «Димет» г.Обнинск.

Ниже излагаются перспективы использования НТГДМ – технологии как для синтеза разнофункциональных защитных покрытий, так и для других проблемных задач, возникающих в разных отраслях производства.

#### **7.3.1. Возможности использования в разных отраслях производства**

Исследования на специально разработанных лабораторных стендах показали, что с помощью НТГДМ можно создавать как однородные, так и композиционные по составу покрытия, прогнозировать их свойства, с высокой точностью контролировать технологический процесс и управлять им. Эти и

другие производственные и технологические особенности метода дают основание присвоить ему название наукоемкой НТГДМ-технологии.

НТГДМ-технология позволяет формировать на различных подложках любые металлические, интерметаллические и металлокерамические композиционные покрытия с нужными свойствами и высокого качества. Нанесение жаропрочных неметаллических покрытий, в том числе из карбидов, боридов, оксидов, силицидов и других тугоплавких соединений также возможно при соответствующей доработке технологии формирования каждого конкретного покрытия.

Одним из важнейших преимуществ НТГДМ-технологии по сравнению с другими газотермическими методами (плазменным, электродуговым, газопламенным, детонационным) является то, что покрытие синтезируется за счет высокого уровня кинетической энергии частиц, в то время как температура газа-носителя значительно меньше температуры плавления частиц. Это очень важное обстоятельство, поскольку низкий уровень температуры исключает физико-химические превращения, например, окисление частиц порошка металла. Поэтому частица достигает подложки в своем исходном состоянии, воплощая в покрытие свойства материала частицы. Кроме того, низкая температура позволяет в большинстве технологических процессов использовать в качестве газа-носителя дешевый сжатый воздух, не ухудшая качество покрытия.

Важно также, что благодаря высокой кинетической энергией частиц в сверхзвуковом гетерогенном потоке в момент удара, покрытия формируются без специальной предварительной очистки поверхности.

Процесс нанесения покрытий позволяет реализовать полное управление и может быть автоматизирован с использованием блока программируемых контролеров или персональной ЭВМ промышленного исполнения с прикладным программным обеспечением.

*Производственные возможности метода:*

НТГДМ-технология может найти масштабное использование в различных отраслях промышленности благодаря тому, что она способна обеспечить:

- нанесение защитных от естественной коррозии покрытий на металлоконструкции из дешевых сталей, а также лист, прокат разных профилей и др.;
- формирование защитных покрытий на внешних и внутренних поверхностях и трассовых швах труб водоводов, нефте- и газопроводов;
- получение прочных, термо- и жаростойких защитных покрытий, способных работать при высоких температурах в химически активных средах;
- восстановление и упрочнение изношенных металлических и неметаллических деталей машин и агрегатов, холодная сварка швов, трещин и др. в земных и космических условиях;
- нанесение фрикционных и антифрикционных покрытий;
- создание алмазоподобных, металлокерамических режущих инструментов;
- получение надежных вакуумных и других соединений из не свариваемых традиционными способами материалов (металл-металл, металл-керамика, металл-полимер, и т.д.);
- получение электрических плат любой топологии;
- получение проводников с высокотемпературной сверхпроводимостью (температура жидкого азота);
- внедрение в сухом виде специй и приправ в замороженные мясные и рыбные продукты- полуфабрикаты массового сельскохозяйственного производства.

*Технологические возможности метода:*

- НТГДМ-технология может быть реализована в стационарном и переносном, мобильном варианте для работы в полевых условиях;
- высокий коэффициент использования металлического порошка  $\phi = 1$  при формировании покрытия  $0,6 < \phi < 0,8$  (до 95...97%);
- значительная скорость нанесения покрытий по толщине (в статическом процессе десятки мм/с) и по площади (в динамическом процессе до  $2 \text{ м}^2/\text{мин}$ );
- диапазон изменения толщины покрытия от нескольких десятков микрон (металлы и неметаллы) до нескольких десятков миллиметров (металлы);

- создано лабораторное оборудование – прототип производственного и отработана технология формирования металлических антикоррозионных покрытий на внешние поверхности изделий прокатных станов (трубы, профиль, арматура и др.). Скорость формирования покрытия до 0,5 м/сек и более при толщине до 100 мкм;
- создано лабораторное оборудование высокой производительности и отработана технология формирования металлических антикоррозионных покрытий на внутренние поверхности изделий при габаритах каналов 50 мм и более;
- переносной вариант – малые габариты установки и незначительные энергозатраты (не более 20 кВт промышленной электрической мощности и не более 100 г/с промышленного сжатого воздуха);
- стационарный вариант – высокая производительность оборудования. Скорость формирования покрытий до 0,5 м/сек и более при продольной протяжке изделия. Электрическая мощность до 1000 кВт переменного тока. Расход сжатого воздуха до 1кг/сек, массовый расход порошка до 100 г/сек;
- возможность полной автоматизации технологического процесса и контроля над ним.
- НТГДМ-технология не требует специальной очистки обрабатываемой поверхности и использования дорогой вакуумной техники и другого уникального оборудования. Технология обеспечивает высокую экологическую чистоту производственного процесса, благодаря замкнутой технологической схеме.

**7.3.2. Возможности оптимизации технологий формирования покрытий**

По результатам исследований, проведенных в Московском авиационном институте, установлено, что на качество покрытий оказывает заметное влияние ряд параметров, сопутствующих технологическому процессу их формирования. Эти параметры классифицированы как определяющие. В результате анализа выделено 11 таких параметров [149].

На первом этапе исследований, это влияние определяющих параметров представлено качественно в графическом виде (см. рис.7.12).



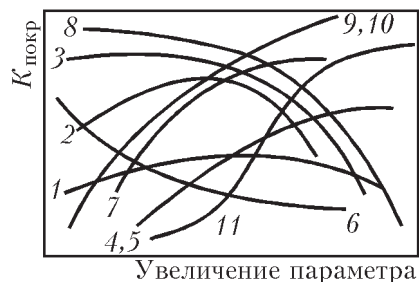


Рис.7.12. Влияние различных параметров на качество покрытий,  $K_{\text{покр.}}$ .  
 Параметры: 1 – расстояние до подложки (дистанция); 2 – массовый расход порошка; 3 – толщина покрытия; 4 – пластичность подложки; 5 – пластичность порошка; 6 – дисперсность порошка; 7 – точность нормирования порошка; 8 – диаметр частицы; 9 – нерасчетность сопла; 10 – угол атаки до 90 град. двухфазного потока относительно подложки; 11 – длина сопла

На рисунке  $K_{\text{покр.}}$  – это некий комплексный параметр, оценивающий качество покрытия: адгезию, когезию, плотность, проницаемость и т.д.

Из приведенных на рисунке данных становится очевидной проблемная задача дальнейшего совершенствования НТГДМ-технологии. Эта задача сводится к установлению количественной зависимости оптимума основных свойств, характеризующих качество покрытий, для каждого из определяющих параметров. Частично результаты такого исследования приведены в гл.5.

#### 7.4. Нанотехнологии в технологиях гетерогенных потоков

В настоящее время в мировой практике идет интенсивный поиск высоких технологий для производства. Одним из направлений внедрения таких технологий, является получение сверхпрочных разнофункциональных покрытий с использованием гетерогенных потоков с ультрадисперсными порошками.

##### 7.4.1. Особенности использования ультрадисперсных порошков в газодинамических гетерогенных технологиях

Как известно, ультрадисперсные порошки обладают сверхвысокой активностью при их взаимодействии как между собой, так и с разного рода твердой поверхностью. Установлено [150], что уменьшение размеров частиц порошков ниже

некоторой величины (малые атомные формации – кластеры), вызывает заметное изменение их свойств. Этот эффект начинает заметно проявляться при среднем характерном размере частиц ультрадисперсных порошков менее 100 нм и наиболее ярко выражается, когда размер ультрадисперсных частиц достигает уровня 10 нм и менее.

Эффект значительного улучшения свойств обнаружен рядом зарубежных исследователей в покрытиях, синтезируемых с использованием ультрадисперсных порошков сравнении с альтернативными покрытиями, полученными с применением традиционных микронных порошков.

Например, покрытия, полученные с применением ультрадисперсных порошков, обладают сверхвысокими адгезионными, когезионными и другими свойствами. Это открывает для них новые горизонты промышленного использования.

Для производственной реализации широкого спектра сверхпрочных разнофункциональных покрытий наиболее приемлемыми оказались газодинамические методы. В этой связи, за рубежом этому направлению уделяется значительное внимание. Проводится широкий спектр лабораторных исследований с использованием ультрадисперсных порошков в высокотемпературных газодинамических методах, таких как газопламенный, детонационный и плазменный [151, ..., 154].

Однако в силу высоких температур газа-носителя в указанных газодинамических методах использование ультрадисперсных порошков вызывает затруднения. Поэтому особое внимание уделяется «Cold Spray Technology», как наиболее, в этом плане, перспективной технологии.

В этой связи, перспективность НТГДМ-технологии, как наукоемкой технологии, в использовании ультрадисперсных порошков, также не вызывает сомнения. Более того, использование нанотехнологии в НТГДМ-технологиях может ярко проявиться в силу ее крупномасштабных производственных и технологических возможностей.

Следует, однако, заметить, что непосредственное использование ультрадисперсных порошков во всех указанных выше высокоскоростных газотермических технологиях не представляется возможным. Это объясняется двумя факторами:

– во-первых, в высокотемпературных газотермических технологиях частицы субмикронного диапазона в результате интенсивного нагрева претерпевают фазовые переходы – плавятся и испаряются;

– во-вторых, все частицы субмикронного диапазона и менее не участвуют в формировании покрытий в газодинамических технологиях.

Последнее объясняется тем, что, как показано в гл.3 и 4 книги, частицы субмикронного диапазона (малой массы), не смотря на значительную скорость, обладают малой кинетической энергией у обрабатываемой поверхности. Это является следствием преодоления ими отошедшей ударной волны и сжатого слоя, образующихся при натекании сверхзвуковых гетерогенных потоков на преграду. Поэтому у поверхности (преграды), частицы отклоняются от нее вместе с потоком газа-носителя, не участвуя в формировании покрытия.

Во избежание этого отрицательного эффекта в газодинамических технологиях необходимо использовать не ультрадисперсные порошки, а их агломераты микронной дисперсности. Например, для НТГДМ-технологии в зависимости от рода материала такие агломераты должны иметь характерные размеры, примерно, 10...50 мкм, а в высокотемпературных, газотермических технологиях – 150...200 мкм и более.

В дальнейшем в книге, традиционные порошки микронной дисперсности (частицы – монолиты данного материала) будем называть микропорошками, ультрадисперсные порошки этих материалов – нанопорошками, а агломераты ультрадисперсных порошков – агломерированными порошками. Условная классификация порошков по размеру частиц представлена в табл.17.

Таким образом, для высокоэффективного использования в газодинамических технологиях формирования покрытий нанопорошков, необходимо решить задачу их агломерации до размеров микронного диапазона без изменения свойств порошков в составе агломератов. В этом случае применение в газодинамических гетерогенных технологиях агломерированных порошков позволит создать наукоемкие технологии формирования высококачественных защитных покрытий, с необходимыми свойствами.

Таблица 17

Размер частиц	Класс частиц	Число атомов в частице
100...1 мкм	микро-порошки	более $10^8$
от 1 мкм до 100 нм	субмикронные порошки	$10^6 \dots 10^7$
от 100 нм до 10 нм	нанопорошки	$10^5 \dots 10^3$

Последнее обеспечивается тем, что агломерат нанопорошка обладает в момент удара о поверхность значительную скорость (кинетическую энергию). При взаимодействии с поверхностью преграды такая агломерированная частица диспергирует до исходных размеров нанопорошков, создавая покрытия со сверхвысокими характеристиками.

Разработка технологий агломерирования нанопорошков до размеров микронного диапазона в настоящее время интенсивно развиваются [150, 156, 164–166].

В отдельных случаях современные технологии порошковой индустрии решили задачу агломерирования ультрадисперсных порошков.

Сегодня в мировой практике производится широкий спектр порошков агломерированных наноструктур. В качестве примера, на рис.7.13...7.16 приведены фотографии морфологии двух типов порошков  $TiO_2$  наноструктур, используемых для формирования покрытий как в «Cold Spray Technology» [5], так и в традиционных газотермических технологиях.

Структура полученного агломерированного порошка  $TiO_2$  хорошо прорисовывается в поперечном сечении агломерата. На фотографии видна его достаточно четкая наноструктура. Использование наноструктурного агломерата позволило авторам работы получить высококачественное покрытие  $TiO_2$  толщиной 15...20 мкм. Как известно, это покрытия широко используются в производстве солнечных батарей в качестве фотокатализаторов.

#### **7.4.2. Некоторые характеристики наноструктурных покрытий**

Газодинамические нанотехнологии нашли широкое применение и для получения металлических суперпокрытий [156...162].

В указанной выше библиографии изложены особенности формирования разных покрытий с использованием нанопорошков в Cold Spray методе. Например, в работе [156]

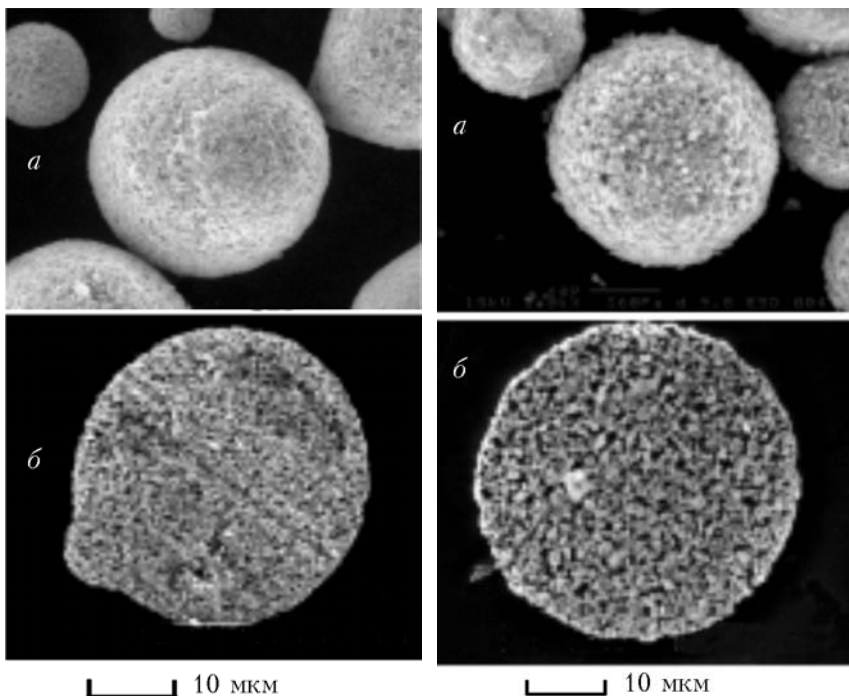


Рис.7.13. Агломерат из наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) дисперсностью до 200 нм. внешний вид (а); поперечное сечение (б)

Рис.7.14. Агломерат из наночастиц диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) размером 30 нм. внешний вид (а); поперечное сечение (б)

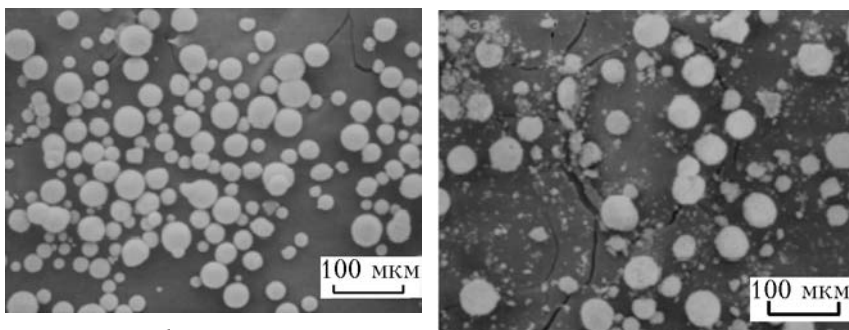


Рис.7.15. Морфологии порошка  $\text{TiO}_2$ . Агломерат наноструктуры из наночастиц размером 200 нм

Рис.7.16. Морфологии порошка  $\text{TiO}_2$ . Агломерат наноструктуры из наночастиц размером 30 нм

приведены результаты исследования наноструктуры алюминиевого покрытия и его основных свойств.

Установлено, что микротвердость покрытия, полученного с применением нанопорошков, в несколько раз возрастает по сравнению с покрытиями из микропорошков.

Уровни микротвердостей указанного покрытия, полученного с применением nano- и микротехнологий приведены в табл.18.

Таблица 18

Результаты исследования микротвердости покрытий из алюминия по Викерсу

№ образцов	Микротвердость покрытия HV (300 g). Микропорошок. Дисперсность до 20 мкм	Микротвердость покрытия HV (300 g). Нанопорошок. Наноструктура 20 мкм
1	138	239
2	122	245
3	127	261

Как следует из приведенных данных твердость покрытия, полученного с применением нанотехнологии, более чем в два раза превышает твердость покрытия синтезируемого по традиционной газодинамической технологии. Последнее означает, что рабочий ресурс алюминиевых нанопокровтий возрастает более чем в два раза.

Использование нанопорошков в «Cold Spray» методе имеет значительную перспективу и при производстве высокопрочных термоизносостойких покрытий, таких как WC + 12Co.

Результаты исследования износостойкости микро- и нанопокровтий WC + 12Co в зависимости от их микротвердости представлены на рис.7.17 [164]. Видно, что нанопокровтия значительно превосходят по сравниваемым параметрам микропокровтия.

Таким образом, из проведенного выше анализа следует, что применение нанотехнологий в процессе формирования разнофункциональных покрытий является весьма перспективным для различных отраслей промышленности.

Применение таких покрытий позволит сделать новый скачок в дальнейшем совершенствовании современной техники.

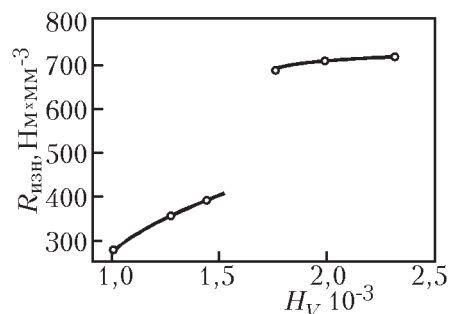


Рис. 7.17. Изменение сопротивления износу в зависимости от микротвердости покрытия WC+12Co. 1 – покрытие из микропорошка, 2 – покрытие из нанопорошка.  $R_{изн}$  – сопротивление износу,  $H_V$  – микротвердость по Викерсу

## 7.5. НТГДМ-технология

### в авиационных и космических технологиях

Проблема тепловой защиты космических летательных аппаратов (КЛА) планирующего класса нового поколения может быть успешно решена только при защите их поверхности специальными термостойкими покрытиями, обладающих необходимыми свойствами [3].

Одним из перспективных жаропрочных материалов, апробированный в составе тепловой защиты КЛА многократного применения типа «Шатлл» и «Буран», является углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ).

Однако при всей своей высокой жаропрочности, этот материал имеет низкую термостойкость, обусловленную химическим реагированием углерода с кислородом и азотом даже при относительно низкой температуре окружающей среды. То есть при возвращении на Землю космических аппаратов траекторные условия входа в плотные слои атмосферы таковы, что покрытия подвергаются разрушению. Это недопустимо для космических летательных аппаратов многократного применения.

Для устранения этого недостатка поверхностный слой УУКМ обрабатывается с использованием специальной высокотемпературной технологии силицирования. Такая операция применялась на первых КЛА планирующего класса типа «Шатлл» и «Буран».

Кроме указанного, для космических летательных аппаратов нового поколения такие термостойкие покрытия должны

сочетать как высокую термостойкость к химической эрозии, так и оптимальные оптические и каталитические свойства.

Эти свойства в дальнейшем будем называть « $\epsilon_W - K_W$  свойства».

При этом под такими свойствами следует понимать:

– оптические свойства – степень черноты поверхности покрытия  $\epsilon_W$  ( $0 < \epsilon_W < 1$ );

– каталитические свойства – способность материала покрытия быть ингибитором гетерогенной химической реакции рекомбинации атомов кислорода и азота<sup>1)</sup>. Каталитические свойства обычно представляются коэффициентом каталитической активности материала (покрытия)  $K_W$ .

Оптимальность « $\epsilon_W - K_W$  свойств» выражается в том, что степень черноты поверхности покрытия должна стремиться  $\epsilon_W \rightarrow 1$ , в то время как коэффициент его каталитической активности  $K_W \rightarrow 0$ .

#### 7.5.1. Научные основы выбора химического состава композиций покрытий

Как известно, углерод-углеродные композиционные материалы, в силу своей углеродной природы и специфической структуры, обладают абсолютными каталитическими свойствами,  $K_W \rightarrow \infty$  и достаточно высокими излучательными свойствами  $\epsilon_W = 0,78...0,92$ . Поэтому, для применения УУКМ в качестве теплозащитных материалов в составе тепловой защиты КЛА многократного использования, указанные свойства необходимо изменить, улучшить. Это, прежде всего, касается каталитических свойств УУКМ. Необходимо, с использованием определенных технологических приемов, добиться того, чтобы каталитические свойства поверхности УУКМ стали минимальными,  $K_W \rightarrow 0$ .

Таким образом, на поверхности углерод-углеродных композиционных материалов следует сформировать некий защитный слой, который бы обеспечил минимально возможную каталитическую активность поверхности ( $K_W \rightarrow 0$ ) при сохранении или даже увеличении излучательных свойств ( $\epsilon_W \rightarrow 1$ ).

1) В теории тепло- и массообмена показано [3], что химические реакции диссоциации молекул и рекомбинации атомов играют важную роль в процессе теплообмена в неравновесных высокотемпературных пограничных слоях, которые возникают при полете КЛА в атмосфере с гиперзвуковой скоростью. Способность управлять интенсивностью таких реакций позволяет в разы снизить аэродинамический нагрев КЛА.

Решение этой задачи возможно, например, посредством создание на поверхности тонкой пленки  $\text{SiO}_2$ , которая по сравнению с УУКМ обладает, практически, нулевой каталитической активностью. Однако при всей важности этого момента, двуокись кремния имеет низкую термическую стойкость, так как температура ее плавления  $T_{\text{пл}} \approx 2000$  К.

Для устранения этого недостатка в последние годы нашло применение более термостойкая система из композиции элементов типа Si-Ti-Mo, (кремний, титан, молибден). С целью улучшения « $\epsilon_W - K_W$  свойств» УУКМ, композиция, из указанного состава химических элементов, формируется на поверхности тем или иным способом в виде тонкослойного защитного покрытия, барьерного слоя, который выполняет несколько функций.

Во-первых, защищает УУКМ от эрозии химически активными компонентами набегающего потока.

Во-вторых, улучшает каталитические и излучательные свойства поверхности УУКМ.

Установлено, что при применении композиции Si-Ti-Mo, необходимая каталитическая активность поверхности обеспечивается посредством возникновения на поверхности аморфной пленки  $\text{SiO}_2$ .

Пленка образуется на поверхности барьерного слоя посредством окисления кремния Si, находящегося в композите в свободном, несвязанном виде, кислородом набегающего потока.

В связи с избытком Si в составе композита Si-Ti-Mo, аморфная пленка поддерживается на поверхности УУКМ в динамическом равновесии на протяжении всего времени воздействия на материал высокотемпературного газового потока. Процесс формирования такой пленки толщиной несколько микрон весьма сложный. Так, для непрерывного образования пленки по мере ее испарения, кремний в динамике, должен постоянно поставляться на поверхность УУКМ путем диффузии из приповерхностного слоя покрытия Si-Ti-Mo, имеющего толщину несколько десятков или сотен микрон.

Таким образом, базовым принципом улучшения (уменьшения) каталитических свойств УУКМ является формирование на его поверхности специальных покрытий, в композиции которых обязательно должен присутствовать элемент кремний Si, как материал, легко окисляющийся кислородом набегающего потока с образованием защитной пленки  $\text{SiO}_2$ .

Более сложным, является разработка научно обоснованного метода улучшения излучательных свойств поверхности УУКМ при одновременном снижении каталитических

Из физической химии известно, что при выборе базовой элементной системы (например, типа Si-Ti-Mo) для получения покрытия с высокой излучательной способностью  $\epsilon_W$ , целесообразно использовать соединения с сильной химической связью (ионные, ковалентные, ионно-ковалентные и др.). Это объясняется тем, что величина степени черноты  $\epsilon_W$  сильно зависит от соотношения между составляющими смешанных типов связи. В покрытиях на основе систем Si-Ti-Mo все структурные составляющие имеют либо металло-ковалентную с сильной ковалентной составляющей (дисилициды), либо чисто ковалентную связь (кремний). Образовавшиеся при этом оксиды имеют, как правило, ионную связь, а некоторые из них, например,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{TiO}_3$  или  $\text{SiO}_2$  с наложением еще и ковалентной составляющей.

В целом, оксидные слои не являются абсолютно прозрачными для теплового излучения, хотя тонкий слой аморфного диоксида кремния  $\text{SiO}_2$ , толщиной в сотни ангстрем является прозрачным и не оказывает существенного влияния на излучательные свойства материала, расположенного под пленкой.

Поэтому, при формировании покрытий с необходимыми свойствами, целесообразно использовать оксиды в стеклообразном, аморфном состоянии. Они обладают более высокими уровнями степени черноты  $\epsilon_W$ , по сравнению с оксидами с кристаллической структурой. В связи с этим, при составлении композиции покрытий необходимо выбирать химические элементы, способные синтезировать аморфное состояние внешних оксидных слоев.

Технология создания композита Si-Ti-Mo такова, что в исходном состоянии структура покрытия гетерофазная и многокомпонентная. Методами рентгеноструктурного и микроспектрального анализа показано, что она состоит из сложных силицидов типа  $(\text{Ti}_{0,4..0,05}\text{Mo}_{0,6..0,05})\text{Si}_2$ , из дисилицида титана  $(\text{TiSi}_2)$  и относительно легкоплавкой эвтектики  $[\text{Si} - (\text{TiMo})\text{Si}_2 - \text{TiSi}_2]$  температурой плавления 1600...1640 К. В объеме покрытия присутствует небольшое количество  $\text{SiO}_2$ .

При всех своих положительных качествах по уровню « $\varepsilon_W - K_W$  свойств», система Si-Ti-Mo обладает рядом недостатков. Это, прежде всего, связано с низким уровнем температуры плавления композиции,  $T_{\text{ПЛАВ.}} \approx 1600$  К. Кроме того, анализ опубликованных данных по температурным зависимостям « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» силицидных покрытий указывает на явную тенденцию к ухудшению этих свойств с ростом температуры поверхности, особенно в области повышенных температур, более 1500К. При этом если процесс нагрева реализуется в условиях вакуума, это ухудшение происходит более интенсивно, чем при повышенном давлении.

Таким образом, для устранения отмеченных недостатков по « $\varepsilon_W - K_W$  свойствам», химический состав композиции Si-Ti-Mo должен быть изменен.

В соответствии с указанным, прежде всего необходимо решить задачу по улучшению свойств композиции Si-Ti-Mo. Решение этой задачи осуществляется посредством дополнительного введения в состав композиции таких элементов, как В (бор), Cr (хром), Al (алюминий), Y (иттрий). В этом смысле, в качестве перспективных рассматривались, например, композиции: Si-Ti-Mo-B, Si-Ti-Mo-Cr, Si-Ti-Mo-B-Y, Si-Ti-Mo-Cr-B-Al.

Для повышения уровня рабочих температур поверхности необходимо в качестве основы для указанных композиций использовать материалы, имеющие более высокую температуру плавления,  $T_{\text{ПЛАВ.}} > 1900$  К. В качестве таких присадок могут быть использованы такие тугоплавкие материалы, как углерод, оксиды, сложные оксиды, карбиды, бориды, силициды, нитриды, сульфиды и др.

При этом для получения стабильных « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» в качестве присадок необходимо использовать материалы, степень черноты которых возрастает с увеличением температуры. Например, такого эффекта можно ожидать от композиции Cr-Al-Si, которая при температуре 1650К имеет степень черноты на уровне  $\varepsilon_W = 0,85...0,9$ . Более перспективны и другие композиции. Например, композиция в составе  $\text{MoSi}_2 + \text{CrO}_3$  имеет степень черноты  $\varepsilon_W = 0,87$  при температуре  $T_W = 1100$  К. При увеличении температуры до уровня  $T_W = 1700$  К, степень черноты возрастает до  $\varepsilon_W = 0,91$ .

По опубликованным данным аналогичными свойствами обладает композиция в составе  $\text{TiB}_2 + \text{CrO}_3 + \text{MoSi}_2$ .

Установлено, что весьма перспективными являются композиции с использованием в качестве присадок элемента гафния. Такая композиция строится на базе системы (Si+Ti+Mo) с добавлением гафния Hf. Предполагается, что добавление Hf в состав композита приведет к увеличению степени черноты  $\varepsilon_W = 0,80$  при  $T = 1400$  К и до  $\varepsilon_W = 0,930$  при  $T = 2200$  К.

### 7.5.2. Выбор технологии формирования покрытий

Понятно, что уровень « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» будет в значительной степени зависеть как от технологии изготовления композиции, так и от способа формирования этой композиции на поверхности теплозащитного материала. На каталитические свойства такое влияние оказывается в меньшей степени, поскольку эта задача решается присутствием Si в композиции покрытия. Излучательные же свойства и, в частности, степень черноты  $\varepsilon_W$  является многофакторным параметром. Поэтому на него существенное влияние оказывает различные гетерогенные и гомогенные физико-химические процессы, состояние поверхности, а также технологические приемы и способы формирования покрытия:

- способы нанесения покрытия;
- термическая обработка;
- окисление поверхности;
- шероховатость и пористость покрытия;
- давление и состав газовой среды;
- скорость газового потока и др.

В качестве примера можно привести данные, полученные в вакууме. Дисицид молибдена  $\text{MoSi}_2$  имеет степень черноты  $\varepsilon_W = 0,83$  при температуре поверхности  $T_W = 1200$  К. С увеличением температуры до  $T_W = 1900$  К, степень черноты поверхности падает до уровня  $\varepsilon_W = 0,62$ .

Если дисилицид молибдена  $\text{MoSi}_2$  нанести на поверхность теплозащитного материала термодиффузионным методом в виде тонкого слоя, его степень черноты заметно возрастает до уровня  $\varepsilon_W = 0,89$  при  $T_W = 1200$  К и  $\varepsilon_W = 0,87$  при  $T_W = 1900$  К.

Если формирование поверхностного слоя производить с применением другой технологии, например, плазменным

напылением, то степень черноты дисилицида молибдена  $\text{MoSi}_2$  возрастет до  $\varepsilon_W = 0,91$  при  $T_W = 1200$  К и  $\varepsilon_W = 0,93$  при  $T_W = 1900$  К.

Еще более высоких уровней  $\varepsilon_W$  можно получить, если применить для формирования слоя более сложную, комплексную технологию:

- легирование дисилицида молибдена  $\text{MoSi}_2$  хромом;
- покрытие образовавшегося поверхностного слоя эмалью марки ЭВ-50;
- обжиг при температуре 1500К.

Весь этот комплекс технологических операций позволяет увеличить степень черноты поверхностного слоя в вакууме до уровня  $\varepsilon_W = 0,94$ .

При производстве защитных слоев разными технологиями следует иметь в виду, что появление на поверхности слоя пористости или шероховатости, приводит к повышению  $\varepsilon_W$ . Однако этот, казалось бы, благоприятный фактор вызывает увеличение каталитической активности вследствие активации поверхности порами. Последнее, неприемлемо для тепловой защиты многоразового применения.

Таким образом, применение пористых покрытий с целью увеличения  $\varepsilon_W$ , должно сочетаться с неизменным условием сохранения низкой каталитической активности поверхности в течение всего расчетного срока работы материала с покрытием. Это возможно только в том случае, если пористая поверхность сформированного слоя покрывается тонкой аморфной оксидной пленкой типа  $\text{SiO}_2$ . Таким свойством могут удовлетворять покрытия из композита Si-Ti-Mo с добавками бора для аморфизации пленки  $\text{SiO}_2$ .

Проведенные предварительные исследования указывают на большую перспективность покрытий из композита Si-Ti-Mo-B. Более того, можно разработать научно обоснованную концепцию улучшения « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» путем добавок элементов, улучшающих адгезию поверхностного слоя данной композиции к силицированному углероду (карбиду кремния), что увеличит степень черноты покрытия без увеличения его каталитической активности.

В качестве добавок могут быть использованы:

- химические элементы: хром, Cr, алюминий Al, иттрий Y, гафний Hf;
- карбиды: карбид титана TiC, ниобия NbC, хрома  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , бора  $\text{B}_4\text{C}$ ;
- оксиды: оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;
- бориды: борид циркония ZrB;
- дисилициды: титана  $\text{TiSi}_2$ , HfSi<sub>2</sub>;
- силициды:  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  с повышенной температурой плавления.

На первом этапе целесообразно проводить экспериментальную проверку модифицированных покрытий на основе композита Si-Ti-Mo с присадками. Таких композиций может быть несколько в том числе:

- Si-Ti-Mo-Cr;
- Si-Ti-Mo-B-Y;
- Si-Ti-Mo-Cr-B-Al и др.

Эти композиции должны быть исследованы с целью получения необходимых « $\varepsilon_W - K_W$  свойств», т.е. с высокими уровнями излучательных свойств,  $\varepsilon_W \geq 0,85 \dots 0,95$  и низким уровнем каталитической активности по отношению к рекомбинации атомов кислорода,  $K_W \leq 10,0$ .

Все эти параметры должны оставаться на достаточном уровне при интенсивном аэродинамическом нагреве в процессе полета космического летательного аппарата.

В Московском авиационном институте разработаны основы научной методологии создания таких покрытий с использованием на завершающем этапе НТГДМ-технологии. Сущность основ методологии сводится к следующему. Методология включает несколько стадий исследования.

На первой стадии, на базе основных положений физики твердого тела и физической химии, проводится теоретический анализ, устанавливающий влияние элементов периодической таблицы и их соединений на « $\varepsilon_W - K_W$  свойства». В результате выполнения таких исследований, получена химическая формула элементов композиционного состава покрытия, т.е. подбирались серия перспективных покрытий, с обоснованным композиционным составом, способных обеспечить необходимые « $\varepsilon_W - K_W$  свойства». Например, такая обоснованная

формула составлялась в виде:  $Si + Ti + Mo + Cr$ , или  $Si + Ti + Mo + B + Y$ .

На второй стадии исследований, выбранные таким образом композиции с определенным соотношением элементов, спекались в высокотемпературных печах в нейтральной газовой среде. Образовавшиеся образцы в специальных механических мельницах размалывались в порошок с необходимой полидисперсностью. Из полученного таким образом порошка с использованием НТГДМ – технологии формировался тонкий поверхностный слой на поверхности, например, теплоприемных элементов калориметрических датчиков, выполненных их тугоплавких металлов типа  $Mo, W, Ta$ .

На третьей стадии исследований по специально разработанной методике выполнялось экспериментальное определение « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» покрытий, с использованием полученных ранее образцов. Такие испытания проводилось на высокотемпературном газодинамическом стенде, создающим сверхзвуковой диссоциированный газовый (например, воздушный) поток. Анализ полученных экспериментально результатов испытаний давал возможность выбрать композицию покрытий с оптимальными « $\varepsilon_W - K_W$  свойствами».

Четвертая стадия заключалась в разработке методики формирования выбранного композиционного покрытия с использованием НТГДМ-технологии на поверхности элементов тепловой защиты космического летательного аппарата из базового теплозащитного материала (например, УУКМ). При этом для формирования покрытия приповерхностный слой УУКМ подвергался специальной технологической обработке.

При определении коэффициента каталитической активности  $K_W$  каждой исследуемой композиции, поверхность приемного элемента покрывалась тонкой пленкой  $\sim 20...30$  мкм. Эта операция удачно осуществлялась благодаря использованию НТГДМ – технологии.

Результаты определения « $\varepsilon_W K_W$  свойств» приведены в табл.19.

В таблице плотность теплового потока  $q_{T_W}$  приведена к температуре поверхности  $T_W$  покрытия, указанной в соответствующем столбце таблицы.

Таблица 19

« $\varepsilon_W - K_W$  свойства» некоторых композиционных покрытий.

№ п/п	Тип покрытия	$q_{T_W}$	$T_W$	$\varepsilon_W$	$k_W$
		кВт / м <sup>2</sup>	К	–	м/сек
1	УГЛЕРОД	1405	2169	0,85	> 100
2	SiTiMoCr	650	1800	0,89	0,88
3	SiTiMoB	460	1780	0,78	0,18

Погрешность определения « $\varepsilon_W - K_W$  свойств» в предложенном методе не превышала 20...30%, что обеспечивалось погрешностью калориметрирования потоков  $\pm 10\%$ .

Полученные на уровне проведенных научно-исследовательских работ результаты позволяют утверждать, что инновация НТГДМ-технологии в авиационную и ракетно-космическую отрасль имеют большую перспективу.

Таким образом, совокупность свойств композиционных покрытий, обнаруженных даже на уровне предварительных исследований, позволяют утверждать, что с помощью НТГДМ-технологии можно создавать различные композиционные покрытия, программировать их свойства, с высокой точностью контролировать технологический процесс, управлять им, достигнуть его полной экологической чистоты. При этом НТГДМ технология значительно дешевле традиционных методов.

НТГДМ позволит реализовать сверх быстрые технологии, не требующие значительных энергозатрат.

## 7.6. НТГДМ-технология в технологиях рационального природопользования

Проблема надежности и долговечности эксплуатируемых систем, экономии материалов, трудовых и энергоресурсов неразрывно связана с обеспечением эффективной защиты рабочих поверхностей металлоконструкций от воздействия агрессивных условий эксплуатации (коррозия, изнашивание, потери прочности и др.). Например, важнейшей проблемой в области рационального использования природных ресурсов и, в частности, рационального использования нефти, газа и воды является разработка высокоэффективных технологий формирования барьерных покрытий на поверхностях металлоконструкций энергоресурсных, тепло – и водоводных магистралей. К таковым относятся:



- промышленные нефте-газопроводы;
- магистральные нефте-газопроводы;
- платформы для шельфовой нефте- и газодобычи;
- водоводные магистрали;
- холодное и горячее водоснабжение;
- теплоснабжение;
- канализация.

В научном и техническом плане эта проблема включает несколько конкретных прикладных задач:

- обоснование и выбор типа тонких металлических антикоррозионных покрытий для защиты внешних поверхностей магистралей с учетом агрессивности условий эксплуатации (кислотных, щелочных и др.);
- проработка компонентного состава тонких металлических покрытий, барьерных для водорода и серы, с целью защиты внутренних поверхностей стальных нефте- и газомагистралей от охрупчивания и коррозии;
- разработка компонентного состава тонких металлических покрытий и технологии их формирования для защиты трассовых и других сварных швов с учетом агрессивности условий эксплуатации металлоконструкций;
- проведение тестовых испытаний всех типов разработанных покрытий в условиях натурной эксплуатации;
- получение лицензий на производство продукции, тиражирование и продажу оборудования в стране и зарубежом.

Сегодня успешное решение этих проблемных задач осложняется тем, что использование традиционных объемно-легированных материалов как главного средства борьбы с агрессивностью условий эксплуатации, становится все более проблематичным. Это обусловлено громадными масштабами производства, дороговизной технологии и истощением запасов редкоземельных легирующих элементов. В связи с этим разработана принципиально новая концепция защиты конструкционных материалов еще на стадии промышленного проектирования. Такая концепция построена на применении эффективных технологий формирования тонких разнофункциональных покрытий на рабочих поверхностях магистралей. Ее сущность заключается в том, что механическая прочность конструкции гарантируется свойствами материала основы. Сопротивление же

воздействию внешних факторов (коррозии, износу, термическим, химическим, радиационным и др. нагрузкам) может достигаться локальным формированием на ее поверхности широкого спектра (по составу и назначению) тонких слоев покрытий (барьеров) из других материалов.

Применение такой концепции открывает путь развития новых технологий, которые способны создавать композиции материалов с уникальными и даже планируемыми свойствами. Например, применение тонких металлических покрытий позволит не только исключить коррозию конструкции, но и значительно повысить ее ресурс за счет сохранения прочности. Кроме того, в зависимости от условий эксплуатации, покрытия позволяют увеличить жаропрочность, термостойкость и микротвердость, получить необходимые оптические свойства. Наличие такого широкого спектра характеристик позволит конструктору при проектировании оптимизировать конструкцию по комплексу необходимых свойств, обеспечивая ее повышенную долговечность при уменьшении массы.

Особенно остро проблема защиты металлоконструкций стоит в области рационального природопользования. Сегодня природопользование, как одна из основных отраслей промышленности, интенсивно развивается. Громадными темпами прокладываются наземные, подземные и подводные энергоресурсные, тепло- и водоводные магистрали. Эксплуатация таких магистралей осуществляется с наружной поверхности в весьма агрессивных кислотных или щелочных средах, поэтому они требуют специальной антикоррозионной защиты. Совершенно иная проблема должна решаться в случае защиты внутренних поверхностей магистралей нефте- и газопроводов. Эта проблема комплексная. Она включает две весьма сложные задачи, связанные с уменьшением прочности магистралей:

- борьба с межкристаллической проницаемостью водорода, увеличивающего хрупкость стальных стенок;
- борьба с серной коррозией, уменьшающей толщину стенок.

Как известно, перекачиваемый по магистралям продукт (газ, нефть) насыщен свободным водородом, обладающим громадной текучестью (проницаемостью). В силу этой особенности водород, проникая в межкристаллические участки сталей

(стенки трубопроводов), увеличивает их хрупкость, уменьшая прочность. Кроме того, и нефть и газ несет в своем составе серные включения, зачастую значительные. Сера, взаимодействия со стальной стенкой, вызывает интенсивную коррозию.

Применительно к таким условиям эксплуатации металлические покрытия, сформированные на рабочих поверхностях, должны быть барьерными как для процесса насыщения водородом, так и для исключения непосредственного контакта стальной стенки с серой. Отсутствие таких барьеров приводит к многократному увеличению техногенных катастроф.

Сегодня указанная выше проблема частично решается путем применения полимерных покрытий. Однако надежность таких покрытий весьма низкая по причине старения полимеров и их низкой прочности. Кроме того, полимерная технология совершенно не решает проблему защиты магистральных и других швов. Все это приводит к неизбежным авариям на трассах трубопроводов и значительным экологическим катастрофам. По этой причине разработка новых технологий, снижающих степень риска и уменьшающих последствия техногенных катастроф, является одной из актуальных проблем современности.

Вышесказанное объясняет все возрастающий интерес к разработке новых эффективных технологий формирования тонких разнофункциональных покрытий. Создание таких технологий у нас в стране не только определит для отечественных производителей главенствующую роль в рыночной конкуренции с зарубежными партнерами, но и значительно улучшит социальные показатели за счет создания дополнительных экологически чистых производственных мощностей. Кроме того, такие технологии позволят использовать на трассах магистралей дешевые сварные трубы, масштабное производство которых в РФ является главенствующим.

Таким образом, решение указанных проблемных задач позволит создать отечественную продукцию, с гарантировано высокой надежностью магистралей, длительным ресурсом их эксплуатации, дешевой себестоимостью и абсолютной экологической чистотой.

### **7.6.1. НТГДМ-технология и ее альтернатива**

Как отмечалось, сегодня разработано и применяется множество технологий нанесения покрытий. Диффузионное

насыщение (химико-термическая обработка) – наиболее старый и хорошо изученный метод нанесения покрытий, но его применение сдерживается необходимостью нагрева изделия до высоких температур и низкой производительностью.

Такие же недостатки присущи и для технологий осаждения покрытий из жидкой, паровой и газовой фаз (оцинкование, омеднение, алюминизация и др.).

Применение метода нанесения покрытий электрохимическими технологиями ограничено выбором материалов, а также большими затратами энергии при низкой производительности.

Технология нанесения покрытий электроискровым легированием не нашла широкого применения в производстве в связи с низким качеством покрытий.

По совокупности причин в настоящее время интенсивное развитие получили газотермические или газодинамические технологии, как альтернативные указанным. Всех их объединяет единый принцип формирования покрытий с использованием гетерогенных смесей (газ + частицы). При этом нагретый газ является носителем частиц, которые ускоряются газом по законам термо- и газодинамики, путем организации в специальных каналах высокотемпературных газовых струй.

Высокие температуры и соответствующие скорости истечения гетерогенных смесей в сочетании с возможностью широкого регулирования состава струи (инертная, восстановительная, окислительная и др.) обеспечило получение широкого спектра защитных покрытий – от тугоплавких металлов, оксидов, карбидов, нитридов и т.п., до пластмасс.

Мобильность методов и простота технологий в сочетании со значительными уровнями нагрева исходных продуктов дали возможность создавать материалы с принципиально новыми свойствами (интерметаллиды, металлокерамики, металлополимеры и др.).

При всей простоте и мобильности этих методов, они обладают рядом существенных недостатков, связанных, прежде всего, с использованием высокотемпературных (несколько тысяч градусов) газовых струй (см. главу 2). Последнее оказывает необратимое отрицательное воздействие на исходные компоненты создаваемых покрытий, снижая их качество. Для ликвидации этих недостатков, например, в плазменном и

электродуговым методах, используются как инертные дорогостоящие газы (аргон, гелий, ксенон и др.), так и вакуумная техника, что сужает масштабы производства и увеличивает стоимость продукции. Кроме этого, создание высокотемпературных струй требует значительных электрических мощностей. В газопламенной и детонационной технологиях химическая агрессивность газа-носителя вообще не устранима.

Понятно, что решение задачи улучшения качества покрытий при низкой их себестоимости, возможно только в одном случае – при устранении в гетерогенной смеси гомогенных и гетерогенных химических реакций. Как отмечалось, этот вредный фактор полностью устраняется в случае использования в технологическом процессе нового газодинамического способа формирования покрытий, которым является низкотемпературный газодинамический метод или НТГДМ-технология.

НТГДМ-технологии имеют ряд преимуществ перед альтернативными газотермическими методами (см. гл.2). В этом методе значительное снижение температуры газа-носителя компенсировано существенным увеличением скорости гетерогенного потока (до трех раз превышающей скорость звука). Это позволило достигнуть больших преимуществ над указанными выше технологиями. Например, НТГДМ-технология выгодно отличается не только от газотермических, но и широко используемых в производстве традиционных методов нанесения покрытий таких, как цинкование, меднение и др.

В качестве примера в табл.20 приведено сравнение энергозатрат при нанесении традиционным металлургическим методом и НТГДМ-технологией антикоррозионного покрытия из цинка толщиной 100 мкм на поверхность трубы диаметром Ф24мм и длиной 6м.

Как видно, основные энергозатраты, а, следовательно, и финансовые затраты на нанесение покрытия НТГДМ-технологией в 2,71 раза меньше, чем в случае использования традиционной технологии цинкования в ванне. При этом стоимость расходов энергии на обработку (очистку) поверхности и вентиляцию помещения при цинковании взяты весьма приблизительно (занижены). Кроме того, в расчетах невозможно учесть затраты на обеспечение экологической чистоты в технологическом процессе цинкования, которые значительны, в то время, как

затраты на обеспечение экологической чистоты НТГДМ-технологии ничтожно малы.

Таблица 20

**Расчет энергозатрат при нанесении покрытий методом цинкования и НТГДМ-технологией**

№	Вид производственных расходов	Термическое оцинкование	НТГДМ-технология
1.	Расход цинка на покрытие	0,32 кг	0,16 кг
2.	Расход сжатого воздуха	–	0,3 кг/с
3.	Расход энергии на расплавление цинка в ванне, мощность печи – 1000 кВт, КПД – 30%	$1,7 \cdot 10^5$ Дж	–
4.	Расход энергии для получения необходимого количества порошка из цинка, мощность плазмотрона – 1000 кВт, КПД – 80%	–	$3,2 \cdot 10^5$ Дж
5.	Расход энергии на нагрев газа-носителя (воздуха) и цинкового порошка	–	$1,3 \cdot 10^6$ Дж
6.	Расход энергии на сжатие газа-носителя (воздуха)	–	$1,5 \cdot 10^5$ Дж
7.	Расход энергии на механическую и химическую очистку поверхности	$2,0 \cdot 10^6$ Дж	
8.	Время нанесения покрытия	600 сек	30 сек
9.	Расход энергии на вентиляцию при очистке поверхности трубы	$3,0 \cdot 10^5$ Дж	
10.	Расход энергии на нагревание трубы в расплавленном цинке до температуры плавления цинка	$1,38 \cdot 10^6$ Дж	–
11.	ИТОГО	$5,05 \cdot 10^6$ Дж	$1,77 \cdot 10^6$ Дж

Таким образом, из проведенного выше анализа следует, что применение НТГДМ дает возможность разработать новые наукоемкие, высокопроизводительные, экологически чистые технологии формирования разнофункциональных покрытий. Это в большой степени приблизит машиностроительную и другие отрасли промышленности к решению проблем защиты металлоконструкций от коррозии и износа, а также в ряде случаев решить задачу восстановления изношенных деталей.

В Российской Федерации исследовательские работы по данному направлению проводятся с конца 80-х, начала 90-х годов: Новосибирск, Москва, Обнинск. Достигнуты значительные результаты, ряд из которых внедрены в производство. Получены десятки патентов РФ и международных как на метод, так и на оборудование. Например, только в МАИ получено 10

патентов, три из которых международные. При этом в МАИ получены, апробированы и запатентованы уникальные НТГДМ-технологии, аналогов которых нет в мировой практике, которые ждут своего внедрения в производство.

В настоящее время с подачи отдельных российских ученых исследования по данному направлению интенсивно проводятся в Японии, Германии, США, Корее, Китае, Канаде возможно и в других странах. Как отмечалось, зарубежом эти разработки получили наименование «Cold spray process». Вкладываются огромные средства в разработку этих технологий. Особенно интенсивно проводятся работы по внедрению «Cold spray process» в области нанотехнологий, электронной техники, высокотемпературной сверхпроводимости и получения барьерных покрытий с применением как микро-, так и нанопорошков.

В связи с тем, что в России НТГДМ-технологии формирования разнофункциональных защитных покрытий на изделиях прокатных станков и сварных труб опережают зарубежные разработки на 5...10 лет, на данном этапе, в сугубо коммерческих интересах, целесообразно проведение работ только в нашей стране.

### **7.6.2. Суть барьерных покрытий и технологии их формирования**

Здесь и в дальнейшем под понятием «барьерное покрытие» будем иметь в виду покрытие, блокирующее проникновение свободного водорода,  $H_2$  и серы, Sn к рабочим поверхностям стальных труб нефте- и газовых магистралей.

Исследования показали, что такие покрытия можно реализовать с использованием композитных порошков, созданных на основе алюминия и его сплавов. Понятно, что создание таких барьерных покрытий решит задачу надежности и долговечности магистралей природопользования, практически исключит техногенные катастрофы на магистралах. Задача формирования таких покрытий может быть успешно решена в масштабе серийного производства, так как технология нанесения покрытий на внутренние поверхности труб практически разработана [7, 143...146].

Наиболее перспективной технологией для формирования таких покрытий на внутренних поверхностях магистралей является НТГДМ-технология. Как показано ранее, покрытия

создаваемые с использованием этой технологии обладают высокими механическими свойствами. В покрытиях отсутствует открытая пористость, а плотность покрытий близка к номинальной плотности монолитов.

Ранее отмечалось, что физическая сущность НТГДМ-технологии заключается в том, что композиционные покрытия формируются в результате взаимодействия низкотемпературных высокоскоростных (сверхзвуковых) гетерогенных потоков с подложкой. Состав композиционного материала для покрытия можно «набирать» из порошков, изготовленных из алюминия и других присадочных компонентов создаваемого барьерного покрытия. Дисперсность изготовленных микропорошков должна составлять 2...30 мкм. Метод может быть успешно применен при использовании нанопорошков. В этом случае определяющие свойства барьерных покрытий возрастут в несколько

В случае формирования барьерных покрытий на внутренних поверхностях магистралей, принцип НТГДМ-технологии заключается в следующем. Газопорошковая смесь, создаваемая специальной системой (дозатор, смеситель), разгоняется в ускорителе (сверхзвуковом сопле) до расчетной сверхзвуковой скорости и направляется на подложку для формирования на ней покрытия. Высокоскоростное соударение частиц с подложкой приводит к очистке поверхности, ее активизации и взаимной пластической деформации частицы и подложки. При соответствующей скорости частиц в момент удара, в пятне контакта происходит диссипация кинетической энергии, вызывающая физико-химические и фазовые превращения в материалах частиц и подложки. Все эти процессы сопутствуют образованию новых межатомных связей, формируя покрытия с необходимыми свойствами с высокой адгезией и когезией.

Исследования на специально разработанных лабораторных стендах показали, что с помощью НТГДМ-технологии можно с высокой производительностью создавать как однородные, так и композиционные по составу покрытия, прогнозировать их свойства, с высокой точностью контролировать технологический процесс и управлять им.

Низкий уровень температуры исключает физико-химические превращения, например, плавление, окисление, нитрирование материала порошка и другие реакции. В результате частица достигает подложки в своем исходном состоянии, воплощая в покрытии свойства материала частицы. Высокая кинетическая энергия частиц в момент удара, формирует покрытия без специальной предварительной очистки поверхности. Кроме того, низкий уровень рабочей температуры позволяет использовать в качестве газа-носителя дешевый сжатый воздух, не ухудшая качество покрытия.

Процесс нанесения покрытий позволяет достигнуть полного автоматизированного управления и контроля качества при использовании блока программируемых контролеров или персональной ЭВМ с прикладным программным обеспечением. Все эти положительные факторы в совокупности с простотой и мобильностью оборудования обеспечивают НТГДМ-технологиям выгодные преимущества в сравнении с альтернативными термическими и газодинамическими методами.

Рассматриваемая в монографии НТГДМ-технология дает возможность создать новое крупномасштабное направление в производстве – защиты от коррозии и износа не только магистральных трубопроводов, но и крупногабаритных металлоконструкций (каркасы зданий, фермы мостов, корпуса вагонов, кораблей и др.), а также изделия прокатных станов (трубы, тавры, швеллеры, арматура и др.). Кроме того, применение этих технологий позволит в ряде случаев решить задачу восстановления изношенных деталей.

Уже сегодня на разработанной в МАИ установке пилотно-го типа отработаны технологии формирования металлических (цинк, алюминий, никель, медь и их сплавы) защитных и барьерных высококачественных покрытий (наружных и внутренних) для широкого сортамента труб с диаметрами от 50 до 400 мм. При этом продольная скорость нанесения покрытий достигает уровня до 1,0 м/сек при толщине покрытия 25...100 мкм и более на стандартной длине для российского производства труб.

Созданные в МАИ проекты для разработки оборудования промышленного образца позволят расширить сортамент труб по диаметру (1...2 м и более), а также наносить покрытия на

разнообразные типы изделий прокатных станов (тавр, швеллер, уголок, арматура и др.) стационарных и полевых условиях. Подобное оборудование и технологии отсутствуют в мировой практике.

Высокое качество покрытий, наносимых НТГДМ-технологии на поверхности труб в сравнении альтернативным методом оцинкования, подтверждены протоколами испытаний ряда компетентных организаций.

### **7.7. НТГДМ-технология в технологиях криогенной сверхпроводимости**

Достижения высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) позволят осуществить в ближайшие годы переворот в электрической промышленности. В этой связи, остро стоит задача разработки технологий для крупномасштабного формирования сверхпроводящих покрытий. Технологический процесс нанесения таких покрытий должен быть высокопроизводительным, надежным и дешевым.

На наш взгляд все этим качествам отвечает НТГДМ-технология. Как отмечалось, низкотемпературный газодинамический метод нанесения покрытий позволяет получать покрытия на подложках в результате соударения высокоскоростного ( $M > 1$ ) гетерогенного потока с подложкой [7]. В пятне контакта в момент удара происходит диссипация кинетической энергии, вызывающая активацию материалов подложки и частиц.

В этом плане, преимущество этого метода по сравнению с традиционным плазменным состоит в том, что температура потока намного ниже температуры плавления материалов. Это исключает физико-химические превращения и окисление частиц порошка, как следствие, частицы достигают подложки в исходном состоянии.

С учетом указанного, проведено исследование по выявлению возможности использования НТГДМ-технологии в производстве высокотемпературных сверхпроводящих слоев из висмутовой керамики. Результаты исследований представлены в работе [167].

Как известно, сверхпроводящие материалы, разрабатываемые на основе соединения  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{g+x}$ , рассматриваются среди наиболее перспективных в связи с относительно

простой технологией синтеза и достаточно высокой критической температурой ( $T_k = 90$  К для образцов, оптимизированных по содержанию кислорода).

Использование поликристаллических покрытий микроновой толщины из материалов с высокотемпературной сверхпроводимостью сдерживается несовершенством их реальной структуры. Это выражается, прежде всего, в слабом межзерненным контакте, наличием в материале несверхпроводящих фаз и др.

Например, для материалов на основе Bi-2212 в силу указанного, это проявляется в низком уровне плотности критического тока  $j_c$ , а также сильной зависимостью этого тока от температуры,  $j_c(T)$ . Последнее объясняется существенно квазидвумерным характером сверхпроводимости [168].

Критические сверхпроводящие параметры Bi-2212 весьма существенным образом зависят от окислительного состояния катионов, определяемого относительным содержанием висмута, щелочноземельных катионов и кислорода, от которого зависит концентрация дырочных носителей  $n$ . Зависимость  $T_k(n)$  имеет куполообразный характер с максимумом, соответствующим  $n = 0,3$  носителей на атом меди [169]. В этой связи указанные ранее недостатки, свойственные плазменной технологии нанесения покрытий, и особенно такие, как процесс диссоциации молекул наносимого материала, неравновесное состояние частиц в потоке плазмы по температуре, скорости и концентрации на различных участках гетерогенного потока оказывают весьма существенное влияние на сверхпроводимость покрытия [170, 171].

Для формирования покрытия из висмутовой керамики с использованием НТГДМ-технологии порошок Bi-2212 изготавливался стандартным методом твердофазного синтеза с использованием  $Bi_2O_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$  и  $CuO$  в качестве исходных материалов. Смеси порошков подвергали механоактивации, после чего они спрессовывались в таблетки и подвергались отжигу на воздухе. Полученный материал размалывали в мельницах, просеивали и получали порошок с дисперсностью частиц 25–40 мкм.

Полученный таким образом порошок Bi-2212 использовали в НТГДМ-технологии для нанесения одноименного

покрытия на пластины из серебра, Ag, толщиной  $\sim 100$  мкм. Скорость частиц порошка в гетерогенном потоке достигала 700 м/сек. Массовый расход порошка составил  $\sim 8$  г/сек. Частицы исходного порошка, осаждавшиеся на поверхность, вследствие высоких скоростей потока при соударении приобретали хорошее адгезионное сцепление с подложкой. Полученное таким образом покрытие толщиной  $\sim 15$  мкм оказалось бездефектным – при микроскопическом исследовании ( $\times 500$ ) видимые трещины и отслоения не обнаружены. О высокой адгезии покрытий свидетельствовало отсутствие такого рода дефектов при изгибе пластин на 90 и более градусов.

Рентгенофазовый анализ выполнен по результатам съемки покрытий на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3М в СиКа излучении на базе пользовательского банка данных по Bi-ВТСП соединениям.

Анализ химического состава поверхности покрытия на наличие основных компонентов и примесей проведен на Оже-спектрометре Бальцерс с полусферическим анализатором и электронной пушкой для очистки поверхности ионами Ag с энергией 920 эВ., при плотности тока  $10$  мкА/см<sup>2</sup>.

Перед исследованием исходный покрытие подвергались отжигу при 775°C.

На всех указанных этапах технологического цикла рентгенофазовый анализ фиксировал фазу Bi-2212 как единственную составляющую. Результаты исследования приведены на рис.7.18...7.20.

Рентгеновские рефлексы фазы Bi-2212 на дифрактограммах, полученных съемкой покрытий непосредственно после их нанесения были существенно размыты, по-видимому, вследствие внутренних напряжений, возникающих в процессе формирования и охлаждения материала (рис.7.19). После отжига при 775°C и снятия напряжений полуширина рентгеновских рефлексов не превышала соответствующих значений для исходного порошка. Повышенные интенсивности рефлексов типа (001) указывают на возникновение в покрытиях текстуры типа базисной. Периоды решетки в процессе нанесения и обработки покрытий существенно не изменились: у исходного порошка  $a = 5,39\text{\AA}$ ,  $c = 30,77\text{\AA}$ ; в покрытии после отжига  $a = 5,41\text{\AA}$ ,  $c = 30,77\text{\AA}$ .

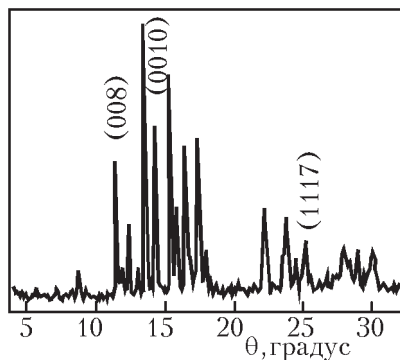


Рис.7.18. Дифрактограмма исходного порошка Bi-2212

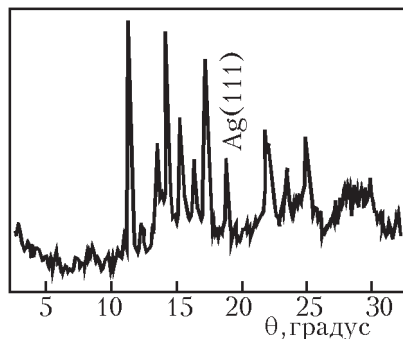


Рис.7.19. Дифрактограмма покрытия до отжига

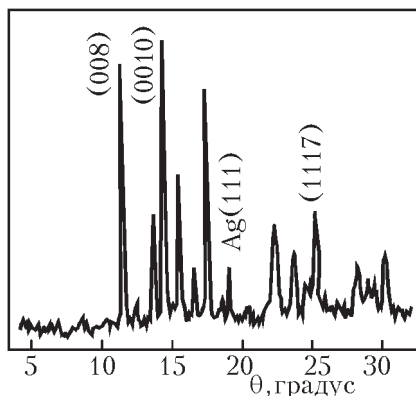


Рис.7.20. Дифрактограмма покрытия после отжига

Измерения критической температуры выполнены четырехточечным методом с контактами из серебра, пасты и прижимами. Ввиду малой доли площади сечения покрытия  $S_{\text{покр}}$  по отношению к общей площади сечения образца  $S_{\text{нокр}}$  ( $S_{\text{покр}} / S_{\text{нокр}} \sim 0,07$ ) измерительный ток составлял величину от 20 до 60 мА, при котором уменьшение напряжения на образце в интервале сверхпроводящего перехода достигало 10...30 мкВ.

Фиксировались относительно размытые переходы в сверхпроводящее состояние ( $\Delta T \sim 3...5$  К) с критической температурой  $T_K \sim 85$  К, определенной как  $\rho_H / 2$ , где  $\rho_H$  – электрическое сопротивление в нормальном состоянии вблизи сверхпроводящего перехода (см. рис.7.21).

Металлографический анализ поверхности покрытий показывает, что их структура зернистая, довольно однородная. Наблюдаемые в оптический микроскоп зерна (рис.7.22.) имеют размер, в основном, 25...35 мкм.

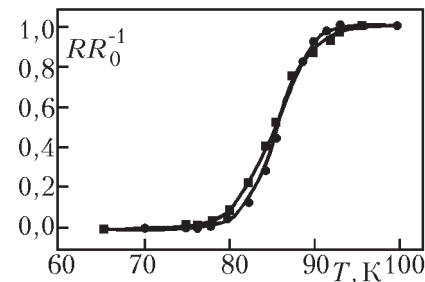


Рис.7.21. Температурная зависимость электросопротивления покрытия

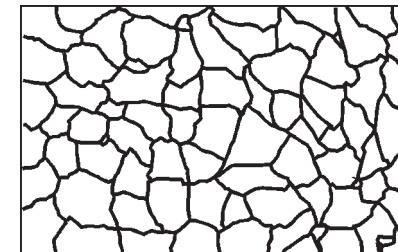


Рис.7.22. Микроструктура поверхности покрытия

Оценка распределения зерен по размерам методом секущих по базе 100 зерен позволила получить следующие данные:

- 45% зерен размера 13–22 мкм;
- 41% зерен размера 28–34%;
- 14% мелких зерен размера 7–11 мкм.

Результаты анализа поверхностных слоев покрытия методом Оже-спектроскопии (рис.7.23) свидетельствуют о том, что в спектре от поверхности покрытия четко регистрируются сигналы от основных компонентов: Bi (268 эВ); Sr (103, ПО эВ); Ca (291, 294, 318 эВ); Cu (772, 844, 916 эВ); O (512 эВ). Кроме них зарегистрированы Оже-пики от примесных элементов С (272 эВ); Cl (181 эВ); К (252 эВ); S (162 эВ). Наличие указанных примесей может быть обусловлено как загрязнением в процессе нанесения покрытия, так и при последующем контакте покрытия с окружающей средой (верхний спектр на рис.7.23).

Присутствие углерода несколько затрудняет расшифровку Оже-спектров в силу того, что некоторые характерные пики компонентов располагаются в узкой области энергий. Сравнение результатов анализа поверхностных слоев покрытий в исходном состоянии и после бомбардировки ионами аргона в течение 1–5 минут показало, что практически исчезли пики

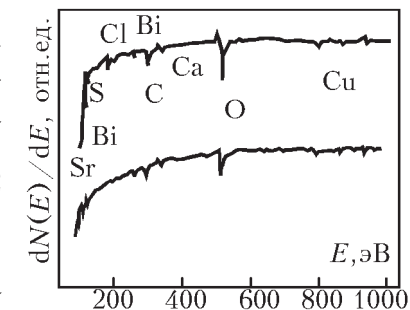


Рис.7.23. Оже-спектры поверхности покрытия. Верхний спектр – исходное покрытие. Нижний спектр – покрытие после воздействия ионами аргона в течение 5 минут

соответствующие сере, калию и значительно уменьшились амплитуды пиков хлора и углерода. Практически не изменилась интенсивность пика кислорода (нижний спектр на рис.7.23).

Результаты выполненного исследования указывают на то, что использование НТГДМ-технологии позволяет получать покрытия из Bi-2212 со высокотемпературной сверхпроводимостью. Покрытия обладают критической температурой, по крайней мере не ниже, чем у исходного материала, с идентичным химическим составом и близкими параметрами кристаллической структуры.

Это отражает достоинство НТГДМ-технологии, как реальной газодинамической технологии нанесения сверхпроводящих покрытий.

Сравнение полученных данных с результатами альтернативных покрытий, полученных с использованием плазменной технологии, выявило выгодное превосходство НТГДМ-технологии, так как в плазменной технологии имеет место изменение химического состава, как по основным компонентам, так и примесям.

Практическая неизменность химического и фазового составов в покрытиях, синтезируемых НТГДМ-технологией обусловлена тем, что в анализируемой технологии исключено влияние температуры. Существенного загрязнения материала покрытия технологическими примесями не происходит, а наблюдаемое с помощью Оже-спектроскопии загрязнение характерно только для самых поверхностных слоев.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в процессе нанесения покрытий происходит деформация и фрагментация частиц порошка. На это указывает факт наличия в покрытии большого количества (до 40%) крупных зерен, размером до 30 мкм при его толщине покрытия ~ 15 мкм;

- в структуре покрытия обнаружено наличие заметного количества мелких зерен (до 14%), отсутствующих в исходном порошке;

- размытие дифракционных максимумов на рентгенограммах, полученных съемкой покрытий непосредственно после нанесения.

Дробление частиц, наличие мелкой фракции и плоских чешуйчатых зерен обеспечивают хороший межзеренный контакт и, тем самым, способствуют достижению высоких значений плотности критического тока,  $j_c$  в этих материалах.

Однако толщину покрытия необходимо увеличить, поскольку при достаточно массивной хорошо проводящей подложке из серебра в данном исследовании не позволили корректно оценить величину критического тока,  $j_c$  в сверхпроводящем слое.



## Список литературы

1. «Порошковая металлургия и напыленные покрытия». Под ред. Б.С.Митина. – М.: Металлургия, 1987. 791 с.
2. Борисов Ю.С. «Современные достижения в области нанесения защитных и упрочняющих покрытий». Жур. «Порошковая металлургия», 1993. №7. с.5–10.
3. Никитин П.В. «Тепловая защита». Учебник Высшей школы. МАИ, 2006 г., 510 с.
4. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Ревизников Д.Л. «Теплообмен и разрушение тел в сверхзвуковом гетерогенном потоке». Изд. Янус-К, М., 2007, с 392.
5. Алхимов А.П., Папырин А.Н. и др. «Способ получения алюминиевых покрытий» Авторское свидетельство №1618782 от 17.11.1983. Авторское Свидетельство №1618777, 1986. Авторское Свидетельство №1618778, 1986. Авторское Свидетельство №1603581, 1987. Авторское Свидетельство №1773072, 1987. Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н. «Метод холодного газодинамического напыления» – ДАН СССР, 1990, т.315, №5, с.1062–1065. Авторское Свидетельство №1644585, 1989.
6. Алхимов А.П., Папырин А.Н. и др. Европейский патент, № 0484533, 1992. Патент США, №5302414, 1994
7. Никитин П.В., Дикун Ю.В., Фролов Ю.П. «Способ получения покрытий». Патент RU №2082823 от 17.06.91.
8. Никитин П.В., Пайко В.В. «Расчет течения сверхзвуковых двухфазных гетерогенных потоков». Деп. в ВИНТИ №2259 – В96, 1996. 11 с.
9. Никитин П.В., Пайко В.В., Фролов Ю.П. Способ и устройство для нанесения защитных покрытий. Деп. в ВИНТИ №2260 – В96, 1996.
10. Андреев Н.А., Никитин П.В., Пайко В.В., Смолин А.Г. «Низкотемпературный газодинамический метод синтеза новых многофункциональных покрытий с предсказуемыми теплофизическими свойствами». Доклад. Международный Аэрозольный симпозиум IAS – 3. – Москва, 2...5 декабря, 1996, с.5.
11. Никитин П.В., Фролов Ю.П. «Синтез композиционных материалов и многофункциональных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом». Доклад на 3-ей Российско-китайской научной конференции «Aero and Space Engines». – Красноярск, 1993, с.3.
12. Никитин П.В. «Нанесение жаро – и термостойких покрытий на конструкционные материалы». Научно-технический семинар на фирме СЕП. Франция, Вернон, 1993.
13. Никитин П.В., Фролов Ю.П. «Структура и свойства газодинамических покрытий». Доклад. 2-ой Минский международный форум по тепло- и массообмену. – Минск, 1992. с.93–99.
14. Никитин П.В. и др. «Алгоритм расчета двухфазных течений с учетом трения и теплообмена». Научно-технический семинар с участием фирмы SEP (Франция). – Москва, МАИ, 1994.
15. Никитин П.В., Пайко В.В., Смолин А.Г., Фролов Ю.П. «Закономерности формирования и свойства газодинамических покрытий». Доклад. 3-ий Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 1996, с.63–68.
16. Андреев Н.А., Давыдов Н.Н., Никитин П.В., Смолин А.Г. «Автоматизированный комплекс сбора и обработки экспериментальных данных при исследовании процессов теплообмена в гомогенных и гетерогенных высокотемпературных газовых потоках». Доклад. 3-ий Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 1996, с.121–125.
17. Nikitin P.V. «Heat Protection of Spacecrafts». Report of Second Russian – Chinese Scientific Conference «Aero- and Space Engines Power Plants». Moscow, 1992, 8 с.
18. Nikitin P.V. «Using of Supersonic Low Temperature Heterogeneous Flows for Multi-Functional Coatings Creation». Report of «The VIII Symposium on Heat and Mass Transfer». Poland, Bialowicza, September, 1992, с.73–79.
19. Nikitin P.V. «Problem issues of development Thermal Protection Systems for Spacecraft». The paper of the First International Conference on Aerospace Heat Exchanger Technology, Palo Alto, California, USA. February, 1993, с.56–60.
20. Nikitin P. «The Thermal Protection Systems for Spacecraft». The paper of The 6-th International Symposium on Transport Phenomena in Thermal Engineering. Seoul, Korea, May, 1993, с.42–47.
21. Nikitin P. Heterogeneous Flows Method for Synthesis of the Composite Materials and Multi Functional Coating with the Predicted Thermo-physical Characteristics. The Paper of the International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion 94. Denpasar, Bali, Indonesia, December 1994, с.51–56.
22. Nikitin P.V., Andreev N.A., Paiko V.V. «Low Temperature Gas Dynamic Method for Synthesis of The New Composite Materials and Multi-Functional coatings with the Predicted Thermophysical Characteristics». Report of «Thirteenth National Heat and Mass Transfer Conference». India, December, 1995, с.34–38.
23. Никитин П.В., Степаненко С.А. «Низкотемпературный газодинамический метод формирования многофункциональных покрытий на поверхности конструкций». Доклад. 5-ая международная конференция Авиация и космонавтика. – МАИ 2006.
24. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. «Физическая химия» – М.: Высшая школа, 1973. 480 с.
25. Евсеев Г.Б., Глизманенко Д.Л. «Оборудование и технология газопламенной обработки металлов и неметаллических материалов». – М.: Машиностроение, 1974. 308 с.
26. Катц Н.В., Антошин Е.В. «Металлизация распылением». – М.: Машиностроение, 1966. 198 с.
27. Линник В.А., Пекшев П.Ю. «Современная техника газопламенного нанесения покрытий». – М.: Машиностроение, 1985. 125 с.
28. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.А. и др. «Газотермические покрытия из порошковых материалов»: /Справочник/ – Киев, «Наукова Думка», 1987. 544 с.
29. Кудинов В.В. «Плазменные покрытия». – М.: Наука, 1977. 183 с.
30. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белащенко В.Е. и др. «Нанесение покрытий плазмой». – М.: Наука, 1990. 407 с.
31. Костиков В.И., Шестерин Ю.А. «Плазменные покрытия». – М.: Металлургия, 1978. 169 с.
32. Бартеев С.С., Федько Ю.П., Григоров А.И. «Детонационные покрытия в машиностроении». – Л.: Машиностроение, 1982. 215 с.
33. Зверев А.И., Шаривкер Е.А., Астахов Е.А. «Детонационное напыление покрытий». – Л.: Судостроение, 1979. 231, с.140.
34. Шоршоров М.Х., Харламов Ю.А. «Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий». – М.: Наука, 1978. 223 с.
35. Гинзбург Б.Г. «Формирование контактной зоны покрытие-подложка при газотермическом напылении». Порошковая металлургия, 1986. №10. с.47–50.
36. Харламов Ю.А. «Классификация и критерии оценки качества процессов нанесения покрытий из порошковых материалов». Порошковая металлургия, 1984. №4. с.87–90.
37. Пекшев П.Ю. «Новые направления в развитии оборудования для газотермического нанесения покрытий». Институт металлургии им. А.А.Байкова АН СССР.
38. «Газотермические способы нанесения защитных покрытий»: Темат. сб. науч. тр. / Челябин. политехнический институт им. К.Э.Цюлковского. – Челябинск, 1986. 103 с.

39. *Хасуй Ацусси*. «Техника напыления». Перевод с япон. С.Л.Масленникова. – М.: Машиностроение, 1975. 288 с.
40. «Современные достижения в области техники и применения газотермических и вакуумных покрытий»: Сб. науч. тр. / АН УССР, Ин-т электросварки им. Е.О.Патона. – Киев: ИЭС, 1991. 162 с.
41. *Харламов Ю.А.* «Классификация видов взаимодействия частиц порошка с подложкой при нанесении покрытий». Порошковая металлургия, 1988. №1. с.18–21.
42. *Харламов Ю.А.* «Механизм пластической деформации при формировании газотермических покрытий». Порошковая металлургия, 1981. №12. с.31–35.
43. *Черноиванов В.И., Каракозов Э.С.* «Физико-химические процессы образования соединения при напылении порошковых покрытий». Сварочное производство, 1984. №1. с.2–5; №2. с.10–14; №3. с.29–31.
44. *Каракозов Э.С.* «Соединение металлов в твердой фазе». – М.: Металлургия, 1976. 264 с.
45. *Кудинов В.В.* «Нанесение покрытий напылением». М.: Наука, 1992. 432 с.
46. *Никитин П.В., Дикун Ю.В., Смолин А.Г.* «Устройство для нанесения защитных покрытий» Патент RU, №2089665 от 23.06.1995.
47. *Меснякин С.Ю., Никитин П.В.* «Система диагностики высокотемпературных газовых потоков». Учебное пособие. – Москва, МАИ, 1991. 56 с.
48. *Давыдов Н.Н., Зайцев К.С., Никитин П.В.* «Универсальный зонд для температурной диагностики ионизированных газовых потоков высокой скорости». Доклад 2-ой Минский международный форум по тепло – и массообмену. – Минск, 1992.
49. *Пилипенко Н.В., Пильщиков Г.В., Шевшина Е.И.* «Диагностика дисперсных энергетических установок». Доклад на 1-ой Российской национальной конференции по теплообмену (РНТК). Москва, 21–25 ноября 1994.
50. *Полежаев Ю.В., Шишков А.А.* «Газодинамические испытания тепловой защиты»: Справочник. – М.: Промедэк, 1992. 248 с.
51. *Лаврентчик В.Н.* «Постановка физического эксперимента и статистическая обработка его результатов». М.: Энергоатомиздат, 1986, 269 с.
52. *Стутин Ю.В.* «Методы автоматизации физических экспериментов и установок на основе ЭВМ». – М.: Энергоатомиздат, 1983. 288 с.
53. *Латыев Х.И., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н.* «Излучательные свойства твердых материалов». Справочник. Под общ. ред. А.Б.Шейншлина. – М.: Энергия, 1974. 471 с.
54. *Абгарян В.К., Давыдов Н.Н., Кубяк Е.Р.* и др. «Техника теплофизического эксперимента»: Учебное пособие к лабораторным работам / – М.: МАИ, 1991. 59 с.
55. *Гортышов Ю.Ф., Дресвянников Ф.Н., Идиатуллин Н.С.* и др. «Теория и техника теплофизического эксперимента». Учеб. пособие для инженеров физических и энергомашиностроительных спец. вузов / Под ред. Щукина В.К. / – М.: Энергостроиздат, 1985. 360 с.
56. *Новицкий П.В., Зограф И.А., Лабхнец В.С.* «Динамика погрешностей средств измерений». – Л.: Энергоатомиздат, 1990. 191 с.
57. *Новицкий П.В.* «Оценка погрешностей результатов измерений». – Л.: Энергоатомиздат, 1991. 190 с.
58. *Певчев Ю.Ф., Финогенов К.Г.* «Автоматизация физического эксперимента». – М.: Энергоатомиздат, 1986. 367 с.
59. «Измерения в промышленности». Справочник: В 3 кн. / Под ред. П.Профоса; Перевод с немецкого под ред. Д.И.Агейкина. – М.: Металлургия, 1990.
60. *Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.* «Сплавы для термопар». Справочник. – М.: Металлургия, 1983. 360 с.
61. *Гордов А.Н., Жугалло О.М., Иванова А.Г.* «Основы температурных измерений». – М.: Энергоатомиздат, 1992. 304 с.
62. *Земельман М.А.* «Метрологические основы технических измерений». – М.: Изд-во стандартов, 1991. 227 с.
63. *Олейник Б.Н.* и др. «Приборы и методы температурных измерений». Учеб. пособие для сред. спец. учеб. заведений по специальности «Электро-теплотехнические измерения». – М.: Изд-во стандартов, 1987. 295 с.
64. *Дейч М.Е.* «Техническая газодинамика». – М.: Госэнергоиздат, 1961. 592 с.
65. *Петунии А.Н.* «Методы и техника измерений параметров газового потока». – М.: Машиностроение, 1972. 332 с.
66. *Чернин С.М., Коган А.В.* «Измерение температуры малых тел пирометрами излучения». – М.: Энергия, 1980. 95 с.
67. *Куце Х.И.* «Методы физических измерений». – М.: Мир, 1989. 213 с.
68. *Платунов Е.С., Буровой С.Е., Куренин В.В., Петров Г.С.* «Теплофизические измерения и приборы». Под. общ. ред. Е.С.Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. 447 с.
69. *Гордов А.Н.* «Основы пирометрии». – М.: Металлургия, 1977. 477 с.
70. *Зеленов И.А., Лещенко Е.П.* «Лучистый теплообмен элементов конструкции летательных аппаратов». – М.: МАИ, 1990.
71. *Никитин П.В.* «Определение конвективных тепловых потоков большой интенсивности калориметрическими датчиками разного типа». Методические указания. – М.: МАИ, 1990.
72. *Юдаев Б.Н., Михайлов М.С., Савин В.К.* «Теплообмен при взаимодействии струй с преградами». – М.: Машиностроение, 1977. 177 с.
73. *Афанасьев В.А., Барсуков В.С., Давыдов Н.Н.* «Методы и средства измерений при тепломеханических испытаниях летательных аппаратов». – М.: МАИ, 1977.
74. *Бегларьян В.Х.* «Механические испытания приборов и аппаратов». – М.: Машиностроение, 1980. 233 с.
75. *Бессонов А.Ф.* «Установки для высокотемпературных комплексных исследований». – М.: Машиностроение, 1974. 191 с.
76. *Граповский В.А.* «Динамические измерения: Основы метрологического обеспечения». – Л.: Энергоатомиздат, 1984. 220 с.
77. *Афанасьев В.А., Захаров Ю.В.* «Испытания летательных аппаратов на воздействие вибрационных нагрузок». – М.: МАИ, 1985.
78. *Левшина Е.С., Новицкий П.В.* «Электрические измерения физических величин». – Л.: Энергоатомиздат, 1983. 320 с.
79. *Петунии А.Н.* «Измерение параметров газового потока». (Приборы для измерения давления, температуры и скорости). – М.: Машиностроение, 1974. 260 с.
80. «Лазерная диагностика потоков». Под ред. В.А.Фабриканта. – М.: Изд-во МЭИ, 1990. 287 с.143.
81. *Дубинищев Ю.Н., Ринкевичюс Б.С.* «Методы лазерной доплеровской анемометрии». – М.: 1982. 303 с.
82. *Ринкевичюс Б.С.* «Лазерная анемометрия». – М.: Энергия, 1978. 159 с.
83. «Лазерное доплеровское измерение скорости газовых потоков». Сб.№1 / Под общ. ред. Г.Л.Гродзовского. – М.: Изд-во ЦАРИ, 1976. 286 с.
84. *Стернин Л.Е., Шрайбер А.А.* и др. «Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами». М.: Машиностроение, 1980. 172 с.
85. *Лыков А.В.* «Теория теплопроводности». – М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
86. *Никитин П.В., Степаненко С.А., Низовитин А.А.* «Термооптический зонд для измерения температуры гомогенных и гетерогенных потоков» // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – №6. [http://www.science-education.ru/number\\_2007\\_06.html](http://www.science-education.ru/number_2007_06.html) (ноябрь-декабрь 2007), НТЦ «ИНФОРМРЕГИСТР» – №0420700037/0144.
87. *Рогельберг И.Л., Бейлин В.М.* «Сплавы для термопар». Справочник. – М.: Металлургия, 1983. 360 с.

88. Латышев Х.И., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. «Излучательные свойства твердых материалов». Справочник. Под общ. ред. А.Б.Шейндлина. – М.: Энегия, 1974. 471 с.
89. Гордов А.Н., Жугалло О.М., Иванова А.Г. «Основы температурных измерений» – М.: Энергоатомиздат, 1992. 304 с.
90. Абрамович Г.Н. «Прикладная газовая динамика». – М.: Изд-во «Наука», 1976. 888 с.
91. Лепешинский И.А. «Газодинамика одно- и двухфазных течений в реактивных двигателях». М.: Изд-во МАИ. 2003.
92. Henderson C.V. AIAA Journal 14, 707, 1976.
93. Никитин П.В., Чугунов С.А. «Турбулентное смешивание высокотемпературной струи в неограниченном вязком пространстве». Современные проблемы теплообмена в авиационной технике: Тематический сборник научных трудов МАИ. – М.: МАИ, 1983.
94. Авдуевский В.С., Галицкий Б.М., Глебова Г.А. и др. «Основы теплопередачи в авиационной и ракетно – космической технике. Учебник для авиационных специальностей вузов.»; Под общ. ред. В.С.Авдуевского, В.К.Кошкина. 2-е изд., переработанное и дополненное – М.: Машиностроение, 1992 с.
95. Шлихтинг Г. «Теория пограничного слоя». М.: Наука, 1974.
96. Белоцерковский О.М. и др. «Обтекание затупленных тел сверхзвуковым потоком газа». – М.: Изд. АН СССР, 1966.
97. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В., Репин И.В. «Гетерогенные потоки: газодинамика, теплообмен, эрозия». М., 1997. (Препринт ИВТАН, №2-402).
98. Алхимов А.П., Кликов С.В., Косырев В.Ф. «Течение в сверхзвуковом сопле большого удлинения с прямоугольным сечением». «Теплофизика и аэромеханика», №7, с.21–30.
99. Никитин П.В., Пророков С.М., Степаненко С.А. «Особенности газодинамики и теплообмена при сверхзвуковом течении гетерогенной среды в микросоплах с большим удлинением». Доклад. 5-ая международная конференция «Авиация и космонавтика». МАИ, 2006.
100. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.С. «Моделирование процесса теплоэрозийного воздействия двухфазных сред». МЖГ, изд-во АН СССР, 1989, №4, с.92–98.
101. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В. «Эрозия поверхностей в гетерогенных потоках». – М.: 1989, – 62 с. (Препринт ИВТАН №2-277).
102. Семилетенко Б.Г., Усков В.Н. Экспериментальные зависимости, определяющие положение ударных волн в струе, истекающей на преграду, перпендикулярно ее оси. ИЖФ, т.ХХIII, цз, 1972, с.453–458.
103. Пирумов У.Г., Росляков Г.С. «Течения газа в соплах» – М.: Изд-во МГУ, 1978, 351 с.
104. Стернин Л.Е., Шрайбер А.А., Подвысоцкий А.Н. «Двухфазные моно- и полидисперсные течения с частицами». – М.: Машиностроение. 1980, 172 с.
105. Стернин Л.Е., Шрайбер А.А. «Многофазные течения газа с частицами». М.: Машиностроение, 1994, 320 с.
106. Лужанский Б.Е., Солищев В.П. «Экспериментальное исследование теплообмена в зонах отрыва турбулентного пограничного слоя перед уступом» – ПМТФ, 1971, №1, с.126–130.
107. Стернин Л.Е. «Основы газодинамики двухфазных течений в соплах». – М.: Машиностроение, 1974. 212 с.
108. Стернин Л.Е., Шрайбер А.А., Подвысоцкий А.Н. «Двухфазные моно- и полидисперсные течения газа с частицами». – М.: Машиностроение, 1980, 172 с.
109. Кори Г.А., Кори Т.М. «Справочник по математике для научных работников и инженеров». М.: Наука, 1984, 831 с.

110. Волков В.А., Маслов Б.Н., Пирумов У.Г. «Зависимость потерь удельного импульса сопла Лаваля от характера протекания кристаллизации частиц конденсата» / Течение разреженного газа с частицами / Сборник трудов VIII Всесоюзной конференции по динамике разреженных газов. М.: МАИ, 1987, с.15–20.
111. Никитин П.В., Кочерин Ю.А., Дикун Ю.В. Взаимодействие двухфазных потоков с преградой. Сб. трудов МАИ: «Исследование теплообмена в ЛА». М.: МАИ, 1982, с.16.
112. Фролов Ю.П., Никитин П.В., Пайко В.В., Смолин А.Г. Закономерности формирования и свойства газодинамических покрытий. Доклад. 3-ий Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 1996.
113. Михатулин Д.С., Полежаев Ю.В. и др. Возможности моделирования и стенды для теплоэрозийных исследований. Препринт №2-383, ИВТАН РАН, 1995, 61 с.
114. Полежаев Ю.В. О механизме взаимодействия атмосферных образований на летательные аппараты. Сборник статей: Исследование высокоскоростных ударных явлений. – М.: ВВНА им. Жуковского Н.Г., 1981, 29–43 с.
115. Борисов Ю.С. Современные достижения в области нанесения защитных и упрочняющих покрытий. Порошковая металлургия, 1993. №7. с.5–10.
116. Фролов Ю.П., Браун С.Д. «Свойства газодинамических покрытий». Труды международного симпозиума по трибологии фрикционных материалов, 1991, т.1, с.2–4.
117. Никитин П.В., Степаненко С.А. «Газодинамика и межфазный теплообмен при натекании сверхзвукового гетерогенного потока на преграду». Журн. «Поиск» №..., 2008, с..... (будет напечатано).
118. Basinski Z.S. and Christain. Australian, J. Phys, 1960, 13, 299.
119. Костиков В.И., Мумин Б.С. О движущей силе растекания жидкой фазы по твердой; Сб. Высокотемпературные материалы. М.: Металлургия, 1986. с.
120. Кетбышев О.А., Краюхин В.И., Уманский Я.С., Эпштейн Г.Н. «Технология легких сплавов», 1967. №3, с.9.
121. Альтшуллер Л.Л. «Успехи физических наук». 1965, т.65, вып.7. 197 с.
122. Красулин Б.Л. «Теоретическая и экспериментальная химия». 1967, вып.1, т.3, с.58.
123. Красулин Ю.Л. «Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе». – М.: Наука, 1971. 120 с.
124. Мак-Куин Р., Марш С. «Динамические испытания твердых тел при высоких давлениях». – М.: Мир, 1965. с.93.
125. Trueb Z.F. J. Appl. Phys, 1969, v.40, №7, p.2976–2987.
126. Никитин П.В., Степаненко С.А. «Упрощенный алгоритм расчета межфазного теплообмена в условиях градиентного течения гетерогенной смеси». Доклад. 6-ая международная конференция Авиация и космонавтика. – МАИ, 2007.
127. Дремин А.Н., Бреусов О.Н. Природа, 1971, №12, с.10.
128. Кристал М.А. «Механизм диффузии в железных сплавах». – М.: Металлургия, 1972. 177 с.
129. Ададуров Г.А., Бавина Т.В., Бреусов О.Н., Дремин А.Н., Клопова Е.Н., Тацкий В.Ф. «О химических процессах при ударном сжатии». – ВИНТИ, деп. №328-68.
130. Никитин П.В., Смолин А.Г., Степаненко С.А. «Тепло-массообмен при формировании разнофункциональных покрытий сверхзвуковым гетерогенным потоком». Доклад. 5-ая международная конференция Авиация и космонавтика. – МАИ, 2006.
131. Кристал М.А. «Механизм диффузии в железных сплавах». – М.: Металлургия, 1972. 177 с.
132. Перельман Р.Г. «Эрозия элементов двигателей энергоустановок». – М.: Машиностроение, 1986, 251 с.
133. «Справочник по физике». Б.М.Яворский и др. М.: Наука, 1974, с.259.

134. *Nikitin P.* «Low Temperature Dynamic Method for Synthesis of the Composite Materials and Multifunctional Coating with the Predicted Thermophysical Characteristics». The Paper of the International Conference on Fluid and Thermal Energy Conversion 94. Denpasar, Bali, Indonesia, December 1994. P.453.
135. *Андреев Н.А., Никитин П.В., Пайко В.В., Смолин А.Г.* Низкотемпературный газодинамический метод синтеза новых многофункциональных покрытий с предсказуемыми теплофизическими свойствами. Доклад. Международный Аэрозольный симпозиум IAS-3. – Москва, 2–5 декабря, 1996, с.5.
136. *Авдеевский В.С., Крюков В.Н., Солнцев В.П.* «Экспериментальное исследование структуры пограничного слоя и теплообмена на шероховатой поверхности». М., «Машиностроение», 1965, с.55–90.
137. *Shapiro A.H.* «The Dynamics and Thermodynamics of Compressible Fluid Flow». The Ronald Press Company, New York, 1953.
138. *Лойтянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: «Наука», 1973, 847 с.
139. *Никитин П.В., Пророков С.М.* Особенности газодинамики и теплообмена при сверхзвуковом течении гетерогенной среды в микросоплах с большим удлинением. Доклад. 3-ий Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 1996.
140. *Никитин П.В., Степаненко С.А.* «Метод определения степени черноты термостойких покрытий». Жур. «Поиск» №..., 2008, с..... (будет напечатано).
141. *Степаненко С.А.* «Теплофизика и межфазный теплообмен при формировании защитных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом». Диссертация на соискание ученой степени к.т.н. – М.: МАИ, 2008.
142. *Taeyoung Han, Zhibo Zhao, Bryan A. Gillispie* et al., USA. «A fundamental study of kinetic spray process». ITSC 2004. May 10–12. 2004. Osaka, Japan.
143. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU №2222638 «Устройство для нанесения порошкового покрытия». От 20.01.1999.
144. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU №2222639. «Устройство для нанесения покрытий на внутренние поверхности изделий». От 20.01.1999.
145. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU №2222640. «Устройство для нанесения покрытий на внешние поверхности изделий». От 20.01.1999.
146. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU №2193455. «Мобильное устройство для ремонта и восстановления работоспособности деталей и элементов металлоконструкций в полевых условиях». От 20.04.1998.
147. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU №2168300. «Способ обработки порошковыми специями и приправами мясных и рыбных пищевых продуктов». От 24.03.1999.
148. *Никитин П.В., Смолин А.Г.* Патент RU № 2179809. «Устройство для обработки порошковыми специями приправами мясных и рыбных пищевых продуктов-полуфабрикатов». От 24.03.1999.
149. *Степаненко С.А.* «Теплофизика и межфазный теплообмен при формировании защитных покрытий низкотемпературным газодинамическим методом». Диссертация на соискание степени к.т.н. Библиотека МАИ, 2008.
150. *Гусев А.И.* «Наноматериалы, структуры, технологии». М.: Изд-во «ФИЗМАТ-ЛИТ», 2007, 415 с.
151. *Huang Xiaou, Lu Yufen.* «The Current Situation and Future of Thermal Spraying Industry in China». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
152. *Uozato S., Nakato K., Ushio M.* «Development of Ferrous Powder thermal Spray Coatings on Cylinder Bore in Diesel Engine». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
153. *Gutman-Goodman B. and Shumar J.* Waltersburg / USA/. «The effect exerted by modulation on disintegration of the particles being sprayed». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.

154. *Morishita T. and Itsukaichi T.* Japan. «HVOF Ceramic Coatings». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
155. *Chng Jin Li, Guan Jun Yang, Xin Chun Huang /China/.* «Formation of TiO sub {2} photocatalyst through cold spraying». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
156. *Mondoux J., Jodoin B., Ottawa CDN, Ajdelsztajn L. Davis,* USA and all. «Nanostructured Aluminum Coatings produced using Cold Spraying Technology». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
157. *Gilmore D., Lykhuizern R., Neiser R.* and all. «Particle Velocity and deposition efficiency in the cold spray process», Journal of Thermal Spray Technology 8 (1999), issue 4, pp.576/82.
158. *Van Steenkiste, Smith T., Teetse R.* «Aluminum coating via kinetic spray with relatively large powder particles». Surface Coatings and Technology 154 (2002), pp.237/52.
159. *Vicck J., Huber H., Voggenreiter H.* and all. «Kinetic Powder Compaction applying the cold spray process: a study on parameters, ITSC Proceedings 2001, pp.417/22.
160. *Li C-J, Li W-Y.* «Deposition characteristics of titanium coating in cold spray», Surface Coatings and Technology 167 (2003), issue 2–3, pp.278/23.
161. *Dykhuizen R., Neiser R.* «Optimizing the cold spray process». ITSC Proceedings 2003, pp.318/26.
162. *Van Steenkiste, Smith T., Teetse R.* «Kinetic Spray Coatings». Surface Coatings and Technology 111 (1999), pp.62/71.
163. *Jodoin B.* «Cold Spray Nozzle Mach Number Limitation». Journal of Thermal Spray Technology 11, (2002), issue 4 pp.496/507.
164. *Morks M., Shoaid M.* (Cairo, Egypt), *Ibrahim A.* NY USA. «Comparative Study of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
165. *Marple B., Yawthame H. and Xie Y.* CAN. «Characterization of nanostructure and conventional cermet coatings by controlled scratch testing: correlation with abrasion and hardness tests. International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
166. *Junichi Yasuoka, Katsuyuki Nakade, Akira Ohmori.* «The formation Behavior of Thermal Sprayed TiO<sub>2</sub> Coatings Using Agglomerated Nano-Powders». International Thermal Spray Conference & Exposition. Osaka, Japan, May – 2004.
167. *Антупов В.И., Лазарев Э.М., Никитин П.В., Шамрай В.Ф.* «Газодинамическое покрытие из высокотемпературной сверхпроводящей висмутовой керамики». Жур. «Перспективные материалы», №3, 2000, с.70–73.
168. *Blatter G., Fogevean M.V., Geshkenbein V.B.* et al. // Rev. Mod. Phys. 1994. V.66. P.1125.
169. *Mandal P., Poddar A., Ghosh B.* et al. // Phys. Rev. 1991. V.43B. P.13102.
170. *Кудинов В.В., Крылов И.К., Пекшеев П.Ю.* и др. // Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов. М.: Наука. 1989, С.332.
171. *Калита В.И., Шамрай В.Ф., Замолодчиков О.Г.* и др. // ФХОМ. 1996, С.????.