

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

На правах рукописи



НЕВЕЖИН СТАНИСЛАВ ВЛАДИМИРОВИЧ

УДК 621.793.72: 620.193.5

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СОСТАВА ПРОВОЛОК ДЛЯ ДУГОВОЙ
МЕТАЛЛИЗАЦИИ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
НЕЙРОСЕТЕВОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Специальность 05.02.10 - Сварка, родственные процессы и технологии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук
Коробов Ю.С.

Екатеринбург - 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
Глава 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ	9
1.1. Высокотемпературная коррозия, материалы и методы защиты	9
1.2. Нейросетевое моделирование как инструмент совершенствования материалов для нанесения жаростойких покрытий	24
1.3. Выводы по главе	41
Глава 2. НЕЙРОСЕТЕВАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОВОЛОК ПРИ ИХ РАСПЫЛЕНИИ ДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ	43
2.1 Определение исходного множества данных	43
2.2 Построение нейросетевой модели	53
2.3 Анализ влияния режимов дуговой металлизации и состава проволок на степень окисления покрытий и их оптимизация	58
2.4 Выводы по главе	66
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ ПРОВОЛОК	68
3.1. Материалы для исследования	68
3.2. Методы исследования	70
3.3. Результаты исследования и их анализ	74
3.4. Выводы по главе	87
Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПРОВОЛОК ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ	88
4.1. Расчет шихты и маршрута волочения проволок	88
4.2. Контроль качества проволок и металлизационных покрытий	97
4.3. Разработка технологии нанесения жаростойких покрытий	102
4.4. Выводы по главе	105

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ	106
ЛИТЕРАТУРА	109
ПРИЛОЖЕНИЯ	117

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

В различных отраслях промышленности есть потребность в защите узлов оборудования от высокотемпературной коррозии, эффективно удовлетворить которую можно при нанесении защитных покрытий методами газотермического напыления (ГТН). В частности в современной энергетике актуальны проблемы коррозии поверхностей нагрева котлов тепловых электростанций (ТЭС), таких как трубы топочных экранов и пароперегревателей, эксплуатирующихся при температурах до 700°C и контактирующих с агрессивными фракциями летучей золы, движущимися с высокой скоростью в дымовых газах.

Специфика узлов, подверженных высокотемпературной коррозии, а именно сложная форма, большие габариты и масса, высокие ежедневные убытки от ремонтных простоев, определяют необходимость проведения работ в монтажных условиях в минимальные сроки и по приемлемой стоимости. Выполнение этих требований возможно при напылении жаростойких покрытий из экономнолегированных порошковых проволок (ПП) с помощью производительного мобильного оборудования дуговой металлизации (ДМ).

Однако в настоящее время в России отсутствуют проволоки для металлизации покрытий с необходимой жаростойкостью. Анализ проведенных ранее исследований показал, что применяемые проволоки не удовлетворяют потребителей по критерию «цена - качество». В них или избыточное содержание легирующих элементов, приводящее к увеличению стоимости нанесения покрытия, или недостаточное, что приводит к снижению жаростойкости покрытия.

Сложность разработки ПП обусловлена особенностями процесса ДМ, где большое количество входных параметров (таких как состав проволоки, особенности ее плавления и взаимодействия расплавленного металла с газами

атмосферы) влияет на изменение выходных параметров (таких как химический состав покрытия и его свойства) в сравнении с исходным металлом. Для изучения этих взаимосвязей удобно использовать такой инструмент, как нейросетевое моделирование (НСМ), позволяющее прогнозировать химический состав покрытия и его свойства на основе статистической обработки имеющихся экспериментальных данных.

Актуальность работы подтверждается также и тем, что она выполнялась в рамках госбюджетной темы №803 «Создание физических и компьютерных моделей металлургических процессов при сварке и нанесении покрытий», программы «УМНИК 11» проект №13132 «Разработка опытного образца проволоки для получения жаростойких покрытий дуговой металлизацией» и программы «СТАРТ 13» государственный контракт №11906р/21605 «Разработка порошковых проволок для дуговой металлизации аморфных наноструктурных покрытий, стойких против газовой коррозии и абразивного износа» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Целью работы являлась разработка ПП оптимального состава по критерию, отражающему максимальную жаростойкость наносимых покрытий на основе НСМ процесса окисления компонентов ПП при ДМ, технологии их изготовления и применения при нанесении жаростойких покрытий.

Для достижения намеченной цели в процессе выполнения работы решались следующие задачи:

- разработать НСМ процесса окисления покрытия при его напылении из ПП методом ДМ и оценить адекватность ее применения для прогнозирования химического состава и степени окисления ДМ-покрытий.

- установить закономерности влияния режимов ДМ и состава ПП на степень окисления получаемых покрытий и произвести их оптимизацию по критерию, отражающему максимальную жаростойкость покрытий.

- исследовать зависимость физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из ПП от степени их окисления.

- разработать технологию изготовления ПП и базовую технологию нанесения из них жаростойких ДМ-покрытий на узлы энергетического оборудования, работающего в условиях коррозии при высоких температурах и воздействии агрессивных сред.

Методы исследования.

В исследовании использованы расчеты по разработанной НСМ, оптимизация полученных результатов расчетов и экспериментальные исследования покрытий. Расчеты по НСМ и оптимизация выполнены в пакете STATISTICA 6.1, экспериментальные исследования включали элементный анализ, сканирующую электронную микроскопию, рентгеноструктурный фазовый анализ, рентгеновский волнодисперсионный и энергодисперсионный микроанализ, гидростатическое взвешивание, механические испытания по определению адгезионной прочности и термогравиметрический анализ покрытий.

Научная новизна работы:

- разработана НСМ процесса окисления металла ПП при их распылении ДМ, которая позволила обеспечить адекватность прогноза химического состава и степени окисления ДМ-покрытий в характерном диапазоне легирования ПП для нанесения жаростойких покрытий;

- на основе НСМ по критерию минимального окисления покрытия при напылении оптимизирована система легирования ПП типа Fe-Cr-Al-Si-Ti-Y и технологические параметры процесса ДМ;

- установлена зависимость физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из усовершенствованных ПП, а именно, адгезионной прочности, пористости, жаростойкости, от их степени окисления.

Практическая значимость работы.

На основе созданной НСМ разработан программный комплекс, позволяющий оптимизировать состав ДМ-покрытий из порошковых проволок по критерию минимальной степени окисления. С применением указанного программного комплекса разработана система легирования ПП, металлизационные покрытия из которой имеют жаростойкость одного уровня с аустенитными сталями, такими как 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 и на порядок выше в сравнении с феррито-перлитными и мартенситно-ферритными сталями, такими как 12Х1МФ и 1Х12В2МФ, широко используемыми в котлостроении. Пористость покрытий из разработанной ПП сопоставима, а адгезионная прочность покрытий выше, чем у покрытий из порошковых проволок аналогичного назначения. На состав ПП, разработанной на основе проведенных исследований, подана заявка на патент России от 19.01.2012 номер 2012101882, по которой получено положительное решение, разработана технология ее изготовления и технические условия, устанавливающие требования, которым должна удовлетворять ПП и наносимые из нее ДМ-покрытия. Применительно к характерным узлам ТЭС, работающим в условиях высокотемпературной коррозии, разработана технология нанесения покрытий из указанной ПП, по которой изготовлены опытные детали, проходящие в настоящее время испытания.

Основные положения, выносимые на защиту:

- НСМ процесса окисления металла ПП при их распылении ДМ, позволяющая прогнозировать состав и свойства покрытий, напыленных из ПП в зависимости от исходного состава проволоки и параметров процесса напыления;
- результаты исследования и анализа зависимости физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий из ПП от степени их окисления;

- технология изготовления ПП, обеспечивающая получение необходимого химического состава напыленного покрытия при использовании различных шихтовых материалов.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на региональных, всероссийских и международных конференциях по сварке и родственным технологиям: 9, 11, 12 конференции в рамках специализированной выставки «Сварка. Контроль и диагностика» (Екатеринбург, 2009, 2011, 2012); 14 Международной конференции «Технологии упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика» (Санкт-Петербург, 2012); Международного конгресса ТЕХНОГЕН «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» (Екатеринбург, 2012); XIII Международной уральской школы-семинара молодых ученых-металловедов (Екатеринбург, 2012); International Thermal Spray Conference & Exposition (Singapore, 2010, Germany, 2011, USA, 2012); XXV International Conference on Surface Modification Technologies (Sweden, 2011); VI Congreso Internacional del Materiales - CIM 2011 (Colombia, 2011); Международной конференции «Сварка и родственные технологии - настоящее и будущее» (Украина, 2013); 5th International Conference on Thermal Process Modeling and Computer Simulation (USA, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ, в том числе 5 публикаций в журналах, рекомендованных ВАК, 1 индексируемая в системе Web of Science.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов по каждой главе и общих выводов по работе, библиографического списка из наименований и приложения. Работа изложена на 127 страницах печатного текста, включает 23 рисунка, 27 таблиц.

Глава 1. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ

1.1. Высокотемпературная коррозия, материалы и методы защиты

В различных отраслях промышленности есть потребность в защите узлов оборудования от высокотемпературной коррозии. В частности, для ТЭС характерна высокотемпературная коррозия поверхностей нагрева котлов с газовой стороны, которая заключается в процессе окисления металла в потоке продуктов сгорания под влиянием золы топлива, причем в наибольшей степени ей подвержены поверхности нагрева.

Поверхности нагрева являются основными рабочими элементами котла ТЭС. Они представляют собой металлические трубы поверхности с одной стороны, омываемые горячими дымовыми газами (образующимися при сжигании топлива), а с другой - водой, пароводяной смесью, паром воздухом. Поверхности нагрева служат, согласно ГОСТ 23172, для передачи теплоты к рабочей среде или воздуху. К ним относятся экономайзер, испарительные элементы, пароперегреватели, воздушные подогреватели [1].

Трубы пароперегревателя работают в тяжелых условиях из-за высоких температуры и давления перегретого пара, а также из-за расположения труб в зонах радиации топки и коррозионной активности дымовых газов. При работе котла на металл труб пароперегревателя оказывают одновременное воздействие: высокотемпературные (1000-1100 °С) топочные газы различной агрессивности, зола, шлак (на наружную поверхность труб) и водяной пар (на внутреннюю поверхность); колебания температуры металла из-за работы котла при переменных режимах; напряжения в стенках труб от внутреннего давления и тепловые напряжения, вызываемые неравномерными тепловыми потоками и нестационарными режимами эксплуатации [2].

Среди повреждений котельного оборудования ТЭС основная доля отказов приходится на поверхности нагрева, причем доля отказов для пароперегревателей 20-40% [3]. Основной причиной отказов оборудования ТЭС является перегрев (ползучесть) металла, дефекты металла и монтажа, коррозия и исчерпание ресурса. При этом наработка на отказ оборудования с дефектами металла и монтажа составляет в среднем 35 тысяч часов, коррозия и перегрев металла приводят к отказам через 100 тысяч часов, исчерпание ресурса - через 150 тысяч часов [4].

В России 29% вырабатываемой электроэнергии производится на 25 ТЭС, работающих на угле, причем более половины указанных ТЭС имеют средний срок эксплуатации выше 30 лет и выработали свой проектный и нормативный ресурс. В результате в 2000 г. суммарные затраты на ремонт котельного оборудования указанных ТЭС составили порядка \$1 млрд. или 12% от стоимости вырабатываемой электроэнергии [5]. При этом наблюдается мировая тенденция по увеличению вырабатываемой электроэнергии на 2% в год, причем до 2020 года 35% электроэнергии будет произведено при сжигании угля, что обуславливает актуальность решения указанной проблемы [6].

В настоящее время для защиты от высокотемпературной коррозии трубы поверхностей нагрева изготавливают из феррито-мартенситных (1Х12В2МФ) и аустенитных жаропрочных сталей (12Х18Н12Т и 20Х23Н18). Однако их применение обуславливает повышение стоимости узлов и вызывает сложности при их изготовлении, связанные с худшими технологическими свойствами высоколегированных жаропрочных сталей по сравнению с применяемой для изготовления поверхностей нагрева феррито-перлитной сталью (12Х1МФ) в части обрабатываемости давлением и свариваемости [7, 8], что также приводит к удорожанию конструкций.

Предельно допускаемые температуры применения котельных сталей ограничиваются утонением труб котлов при коррозии на 1 мм за 100 тысяч часов работы. Из данных [9, 10] видно, что при температуре 600 °С утонение

указанных узлов из стали 12Х1МФ составляет 1,06 мм за 100 тысяч часов работы, то-есть, ее жаростойкость недостаточна для работы труб поверхностей нагрева при температурах выше 600 °С, поэтому требуется обеспечить их защиту от высокотемпературной коррозии.

Для удовлетворения комплексных требований, предъявляемых к материалу труб поверхностей нагрева паровых котлов перспективным является использование композиционных материалов, сочетающих в себе жаропрочную основу и жаростойкое покрытие, обеспечивающее защиту основы от коррозии.

Таким образом, к материалу антикоррозионных покрытий предъявляется ряд требований:

- коррозионная стойкость - обеспечивается, если при нагреве на поверхности материала покрытия формируется защитная оксидная пленка, характеризующаяся малой диффузионной проницаемостью, высокой температурой плавления, сплошностью;

- структурная стабильность - обеспечивается, если при нагреве материал покрытия не претерпевает фазовых превращений, не образует хрупких соединений с основным металлом, легкоплавких и летучих соединений с элементами, входящими в состав газов;

- термомеханическая стабильность - обеспечивается, если при нагреве и высокотемпературной выдержке материал покрытия имеет коэффициент термического расширения и теплопроводности близкий к основному металлу, сохраняет прочность и пластичность при термоциклировании;

- стабильность качества - обеспечивается, если при нанесении материал покрытия имеет заданную толщину, высокую прочность сцепления с основным металлом, низкую пористость [11].

В настоящее время существует три наиболее обоснованные теории жаростойкого легирования, определяющие требования к коррозионностойким металлическим материалам:

1) Легирующий элемент растворяется в оксиде основного металла и уменьшает количество находящихся в его кристаллической решетке дефектов, что в свою очередь уменьшает скорость диффузии ионов в пленке оксида основного металла и снижает скорость окисления;

2) Легирующий элемент, имеющий большее сродство к кислороду, чем основной металл, а также меньший размер ионов, образует на поверхности сплава свой собственный окисел, обладающий большими защитными свойствами, при этом меньшая скорость роста пленки в этом случае обусловлена устранением диффузии через нее ионов основного металла;

3) Легирующий элемент с основным металлом образует двойные окислы типа шпинелей с плотной упаковкой (малыми расстояниями между ионами) и небольшим количеством вакантных мест в кристаллической решетке, что приводит к уменьшению скорости диффузии через шпинели по сравнению с другими окислами, менее плотно упакованными и с большим числом вакансий.

Согласно второй теории легирующий элемент должен обладать следующими свойствами: оксид легирующего элемента должен удовлетворять условию сплошности, то есть отношение объемов оксида и металла должно быть больше единицы; легирующий элемент должен образовывать оксид с высоким электрическим сопротивлением; энергия образования оксида легирующего элемента должна быть больше энергии образования оксида основного металла; размер ионов легирующего элемента должен быть меньше, чем размер иона основного металла; оксиды легирующих компонентов должны иметь высокие температуры плавления и спекания, Таблица 1.1 [12-14].

Таблица 1.1

Свойства оксидов [12-14]

Свойства	Оксид				
	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂
Отношение V_{ox}/V_m	1,77	2,14	1,31	2,02	1,94
Электропроводность Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	10 ²	-	10 ⁻⁷	10 ⁻¹	10 ⁻⁶
Ионный радиус металла в оксиде, Å	0,83	0,67	0,57	0,64	0,39
Теплота образования, кДж/моль	269,2	801,8	1674,7	1122,0	818,2
Температура плавления, °С	1377	1565	2050	2257	1700
Температура спекания, °С	720	840	1160	1260	880

С учетом указанных выше требований в качестве жаростойких перспективно использовать сплавы, основой которых является железо или никель, а легирующими элементами - хром, алюминий и кремний согласно ГОСТ 10994. Указанные сплавы по содержанию хрома делятся на две группы: сплавы с содержанием более 50%Cr (Ni-Cr) и сплавы с содержанием 15-50%Cr (Fe-Cr-Al и Ni-Cr-Al), Таблица 1.2.

Таблица 1.2

Химический состав жаростойких сплавов ГОСТ 10994

Марка сплава	Содержание элементов, мас. %					
	C	Si	Mn	S	P	Cr
X15Ю5	≤ 0,08	≤ 0,7	≤ 0,7	≤ 0,015	≤ 0,030	13,5-15,5
X20H80-H	≤ 0,06	1,0-1,5	≤ 0,6	≤ 0,015	≤ 0,020	20,0-23,0
XH70Ю	≤ 0,10	≤ 0,8	≤ 0,3	≤ 0,020	≤ 0,020	26,0-28,9

Продолжение

Марка сплава	Содержание элементов, мас. %				
	Ni	Ti	Al	Fe	Прочие
X15Ю5Т	≤ 0,6	0,2-0,6	4,5-5,5	Ост.	Ca 0,1; Ce 0,1
X20Н80-Н	Ост.	≤ 0,20	≤ 0,20	≤ 1,0	Zr 0,2-0,5
ХН70Ю	Ост.	-	3,0-3,8	≤ 1,5	Va 0,10

Наибольший интерес с точки зрения жаростойкости представляют сплавы экономной системы легирования Fe-Cr-Al (фехрали) на поверхности которых, при температуре выше 1000°C, образуется защитная пленка оксида Al₂O₃, за счет чего глубина коррозии сплава X15Ю5 системы легирования Fe-Cr-Al, в результате выдержки в атмосфере воздуха в 7 раз ниже, чем у сплава X20Н80-Н системы легирования Ni-Cr и в 5,5 раз ниже, чем у сплава ХН70Ю системы легирования Ni-Cr-Al. Однако сплав X15Ю5 имеет показатели прочности и пластичности ниже, чем сплавы X20Н80-Н и ХН70Ю, что ограничивает его применение в качестве жаропрочного материала. При этом сплав X15Ю5 имеет коэффициент линейного расширения близкий к коэффициенту линейного расширения перлитной стали 12Х1МФ при температуре ее эксплуатации, что обеспечивает возможность его использования в качестве материала антикоррозионного покрытия [15], Таблица 1.3.

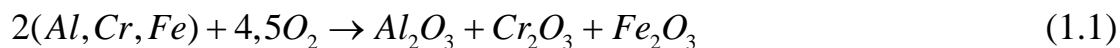
Таблица 1.3

Служебные, механические и физические свойства сплавов [15, 16]*

Марка сплава	h_{10^5} , мм**	σ_s , МПа	δ , %	$\alpha \cdot 10^6$, °C ⁻¹	λ , Вт/(м·°C)
X15Ю5	0,4	372	20,3	15	22
ХН70Ю	2,2	540	30	21	21
X20Н80-Н	2,8	431	45	18	23

* При температуре испытаний 600°C, **при температуре испытаний 1100°C

Использование фехралей в качестве антикоррозионных покрытий возможно только после определения условий, при которых обеспечивается их жаростойкость. Процесс окисления хромоалюминиевых сплавов при температурах до 800°C приводит к образованию на их поверхности шпинели [16]:



В интервале температур от 800 до 1200°C наряду с одновременным окислением всех компонентов сплавов происходит алюмотермическая реакция восстановления оксидов железа и хрома в поверхностном слое:

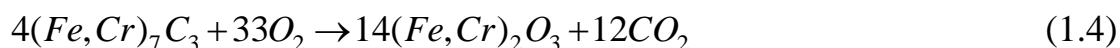


На поверхности сплавов образуется твердый раствор всех трех оксидов $(Fe, Cr, Al)_2O_3$ и Al_2O_3 .

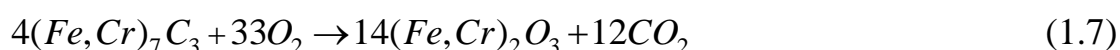
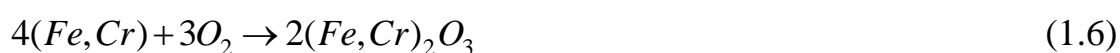
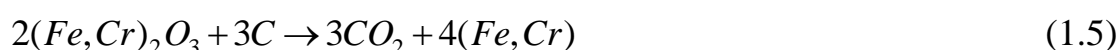
При температуре от 1200°C до точки плавления алюмотермические реакции и диффузия алюминия в сплавах протекают с большой скоростью, в результате чего на их поверхности образуется оксид алюминия.

В ходе испытаний установлено, что хромоалюминиевые сплавы, содержащие от 10 до 15% хрома и от 0 до 3% алюминия при выдержке в течение 240 часов при температуре 1200 °C демонстрируют потерю массы до 9 г/м²ч и обладают низкой жаростойкостью. Сплавы, содержащие от 15 до 20% хрома и от 3,5 до 5% алюминия при тех же условиях испытаний, демонстрируют потерю массы до 0,2 г/м²ч и обладают высокой жаростойкостью [16]. Дополнительное легирование хромом до 40% и алюминием до 10% не приводит к увеличению жаростойкости, более того указанные сплавы обладают высокой хрупкостью после нагрева и охлаждения, вследствие выделения интерметаллидного соединения хрома и железа (FeCr или сигма-фазы), что приводит к их разрушению при эксплуатации [17].

Высокая жаростойкость хромоалюминиевых сплавов возможна только в отсутствии локальной высокотемпературной коррозии (ЛВК), обусловленной окислением карбидов хрома, имеющих в своем составе значительное количество железа, протекающем с выделением углекислого газа, что приводит к образованию пористых язв, заполненных окалиной, которые служат каналами для диффузии азота в металл:



Азот связывает алюминий в нитриды, понижая его концентрацию в твердом растворе, в результате чего происходит расширение зоны окислов, обогащенных железом. На соседних участках, не пораженных локальной коррозией, постепенно под слоем $FeO(Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3)$ образуется слой оксида алюминия. В подоксидном слое происходит накопление углерода, который образует вторичные карбиды хрома с железом. В результате накопления в подоксидном слое углерода происходит дополнительное выделение углекислого газа за счет восстановления оксидов, обогащенных железом, а также вследствие окисления вторичных карбидов $(Fe, Cr)_7C_3$ при непосредственном контакте с окисляющей средой по реакциям:



Указанные процессы способствуют еще более активной диффузии азота в подоксидные слои и, как следствие, происходит обеднение алюминием на большую глубину в результате образования нитридов алюминия [18].

Для предотвращения возможности протекания ЛВК хромоалюминиевых сплавов производится их легирование титаном, образующим термодинамически стабильные карбиды, в количествах, исключающих возможность выделения карбидов хрома с железом и понижающих содержание углерода в твердом растворе до концентраций его предельной растворимости

при температурах эксплуатации сплавов. Для титана установлено соотношение, при котором достигается отсутствие железохромистых карбидов $Ti/(C + N) \geq 5,5$ [17, 18].

Установлено, что хромоалюминиевые сплавы, содержащие 25% хрома, 5% алюминия и от 0,25 до 0,50% углерода при выдержке в течение 240 часов при температуре 1200 °С демонстрируют потерю массы до 1,5 г/м²ч и обладают низкой жаростойкостью, за счет выделения по границам зерен карбидов хрома с железом (FeCr)₇C₃ при высокой температуре и (FeCr)₄C при низкой температуре. Эти же сплавы, дополнительно легированные титаном до 1,20% при тех же условиях испытаний демонстрируют потерю массы до 0,2 г/м²ч и обладают высокой жаростойкостью. Дополнительное легирование титаном до 9% приводит к снижению жаростойкости, вследствие выделения интерметаллидного соединения титана и железа (Fe₂Ti), из-за чего указанные сплавы при выдержке в течение 240 часов при температуре 1200 °С демонстрируют потерю массы до 1 г/м²ч, то есть обладают низкой жаростойкостью. В тоже время легирование сплавов менее чем 0,50-1,20% титана не оказывает существенного влияния на жаростойкость [16].

При легировании хромоалюминиевых сплавов, содержащих 12-14% хрома, 1,6-2,0% алюминия, 0,2-0,4% титана и до 0,1% углерода кремнием до 1,8% образуется внутренний компактный слой оксида SiO₂, за счет чего уменьшается диффузия азота в подоксидные слои сплавов. Таким образом, образование нитридов алюминия, снижающих жаростойкость покрытий, ограничено диффузионно-барьерным слоем оксида SiO₂. Легирование кремнием свыше 1,8% смещает область образования сигма-фазы в сторону более низких содержаний хрома и, кроме того, способствует росту зерна хромистых сплавов, что приводит к их охрупчиванию и разрушению при эксплуатации [17]. В тоже время легирование хромистых сплавов менее чем 0,8-1,2 % кремния не оказывает существенного влияния на жаростойкость [18].

Для сплавов Fe-Cr-Al также необходимо обеспечить высокую прочность сцепления оксидной пленки Al_2O_3 (адгезию) с основным металлом в процессе изотермических и циклических нагревов (теплосмен). Для этого в состав вводят микролегирующие добавки, в основном редкоземельных металлов, обладающих высоким сродством к кислороду и рядом других свойств [19]:

1) Катионы микролегирующих добавок, имеют низкую объемную растворимость в оксидной пленке, вследствие чего происходит их сегрегация по границам зерен оксида, внутренне окисляясь, они механически связывают пленку с основным металлом кристаллами оксидной фазы;

2) Катионы микролегирующих добавок предотвращают образование микропор на границе раздела оксидная пленка - основной металл, действуя как стоки вакансий, таким образом, ликвидируются места зарождения трещин или сколов на межфазных поверхностях;

3) Сегрегация катионов микролегирующих добавок по границам зерен оксидной пленки блокирует диффузию катионов алюминия, благодаря чему предотвращается возникновение напряжений роста и формирование метастабильных оксидов $\gamma-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$ с искривленной морфологией, на поверхности легированных сплавов формируется только оксид $\alpha-Al_2O_3$ с плоской морфологией;

4) Катионы микролегирующих добавок предотвращают сегрегацию серы на границе раздела оксидная пленка - основной металл, захват серой электронов у металлических атомов и ослабление связи оксида с металлом.

Последняя модель подтверждается большим количеством исследований [20-33]. Так сплавы, содержащие сверхнизкие количества серы демонстрируют значительно сохранность оксидной пленки, чем сплавы с нормальным содержанием серы. Возможно, что сера адсорбируется в микропорах на границе раздела оксидная пленка - основной металл, что способствует их стабилизации и росту. Приведенные выше модели и подтверждающие их исследования показывают, что ведущую роль в повышении адгезии оксидной пленки Al_2O_3 к

хромоалюминиевым сплавам при высокотемпературном окислении играют микролегирующие (до 1%) добавки редкоземельных элементов, таких как иттрий. Исследования с показывают, что добавки редкоземельных элементов к сплавам, формирующим пленку оксида алюминия, изменяют характер диффузии со смешанного, включающего диффузию, как алюминия, так и кислорода, до диффузии только кислорода. В присутствии редкоземельных элементов изменяется структура оксидной пленки. Пленка $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоящая из грубых равноосных зерен приобретает тонкую столбчатую структуру. Под влиянием редкоземельных элементов также изменяется граница раздела оксидная пленка - основной металл. Подавляется сегрегация серы, снижается степень искажений оксидной пленки и уменьшается количество сколов.

Таким образом, сплавы системы легирования Fe-Cr-Al обеспечат повышенную жаростойкость при их комплексном легировании Si, Ti и Y. Выбор их перспективен в качестве материала покрытий.

Среди антикоррозионных покрытий со стабильным качеством для защиты труб поверхностей нагрева котлов от коррозии применяются диффузионные, наплавочные и газотермические покрытия.

При нанесении диффузионных покрытий возникают сложности с управлением их составом и структурой по толщине. Запас легирующих элементов, необходимых для формирования защитных оксидных пленок, в диффузионных покрытиях малой толщины недостаточен, из-за чего не обеспечивается надежная защита труб поверхностей нагрева [34].

При нанесении покрытий различными методами наплавки воздействие источника теплоты на основной металл обуславливает формирование зоны термического влияния, рост зерна, образование закаленной структуры, горячих и холодных трещин. Формирование покрытия из отдельных наплавленных валиков с перекрытием не позволяет получать тонкие и равномерные по толщине наплавки, из-за чего применение наплавочных покрытий для защиты труб поверхностей нагрева ограничено [35].

Газотермические покрытия позволяют обеспечить большой срок службы труб поверхностей нагрева, сократить время проведения антикоррозионных работ и снизить их стоимость, Таблица 1.4 [36].

Таблица 1.4

Показатели эффективности различных методов антикоррозионной защиты [36]

Метод защиты	Стойкость, лет	Время ремонта, суток	Относит. затраты на ремонт
Плазменное напыление	3 - 4	15 - 20	3 - 4
Дуговая металлизация	5 - 7	6 - 8	1
Хромирование	3 - 12	30 - 40	5 - 6
Использование двухслойных труб	3 - 20	30 - 40	6 - 8

При ГТН распыляемый материал в виде порошка или проволоки подается в зону нагрева. Нагретые частицы распыляются газом, назначение которого - ускорение напыляемых частиц в осевом направлении. При подаче в зону нагрева проволоки распыляющий газ диспергирует расплавленный материал, в ряде методов ГТН он выполняет и функцию нагрева. Частицы, поступающие на поверхность формирования покрытия, должны обеспечивать образование прочных межатомных связей в процессе контактирования, для чего необходим их нагрев и соответствующая скорость. Температура частиц обуславливает термическую активацию в области контакта; скорость частиц при ударе о поверхность создает условия для механической активации поверхностного контакта. Методы ГТН классифицируют по виду энергии и источнику теплоты. По виду энергии различают методы с использованием электроэнергии (газоэлектрические методы) и методы, в которых тепловая энергия образуется за счет сгорания горючих газов (газопламенные методы). Для нагрева распыляемого материала используют следующие виды источника теплоты: дугу, плазму и газовое пламя. Согласно этому методы напыления называют

дуговой металлизацией, плазменным напылением, газопламенным напылением и детонационно-газовым напылением. Первые два метода относятся к газоэлектрическим, последние - к газопламенным [37].

Эффективность методов ГТН определяется коэффициентом использования подводимой энергии, коэффициентом использования напыляемого металла, производительностью, качеством покрытий и стоимостью их нанесения. ДМ выглядит предпочтительнее перед другими способами ГТН по тепловой эффективности, производительности и стоимости покрытий. Эффективный КПД нагрева, то есть доля подводимой энергии, идущей непосредственно на нагрев и плавление распыляемого материала, при ДМ составляет в среднем 60 %. Низкие тепловые потери обусловлены физическими особенностями процесса. При ДМ проволоки расплавляются в дуге, горящей между ним, и распыляются транспортирующим газом, а образующиеся частицы ускоряются и при попадании на поверхность формируют покрытие. Прямая передача энергии от дуги к проволокам обуславливает высокую тепловую эффективность ДМ. Доля вводимой тепловой энергии от дуги, идущей на расплавление распыляемого материала, составляет 60-70%, что в 7-10 раз больше, чем для других способов ГТН, и обуславливает высокую производительность ДМ - до 18 кг/ч при распылении стали. Кроме того, проволоки в 2-3 раза дешевле порошков, применяемых для других способов ГТН. Сочетание высокой производительности с использованием проволок приводит к снижению в 3-10 раз затрат на получение ДМ-покрытий в сравнении с другими методами напыления, Таблица 1.5 [38].

Сравнение показателей эффективности для методов ГТН

Метод	Эффективный КПД нагрева, %	Производительность, кг/ч	Относительная стоимость
ГП	10	7	3
ГПС	60	25	5
ПН	12	5	5
ДМ	85	16	1

* ГП - газопламенное; ДМ - дуговая металлизация; ПН - плазменное; ГПС - газопламенное сверхзвуковое

При этом физико-химические особенности процесса ДМ вызывают сложности в получении качественных покрытий. Сильное влияние электромагнитных сил, интенсивное выгорание из металла легирующих элементов, насыщение распыляемого металла газами из атмосферы в зоне горения дуги приводят к тому, что типовое ДМ-оборудование характеризуется широким углом распыла, до 70° , невысоким, 0,5-0,6, коэффициентом использования металла, снижением концентрации легирующих элементов и избыточным содержанием оксидов в покрытии [39].

Для устранения указанных недостатков создано оборудование активированной дуговой металлизации (АДМ), которое отличается от типового использованием в качестве транспортирующего газа продуктов сгорания пропано-воздушной смеси. В АДМ-аппаратах угол распыления уменьшен до 10 градусов, коэффициент использования материала достигает 85 %, скорость частиц 140-200 м/с, степень окисления стального покрытия 2,1-2,9 %, пористость 2 %. В среднем уровень параметров на 40 % выше по сравнению, как с отечественными, так и с зарубежными ДМ-установками [38, 39].

В качестве материалов для нанесения антикоррозионных покрытий на трубы поверхностей нагрева при ПН и ГПС используются дорогостоящие

порошки сплавов на основе никеля и кобальта [40]. Для ДМ распространение получили экономнолегированные ПП на основе железа [41], позволяющие, в отличие от сплошных проволок (СП) [43], проще получить жаростойкие покрытия требуемой системы легирования, что необходимо для варьирования состава покрытия при различных режимах коррозии. Покрытия из указанных ПП, как и из СП неэкономной системы легирования на основе никеля [43, 44], обеспечивают повышение жаростойкости котельных сталей в 10-20 раз, и реализацию преимуществ ДМ при напылении узлов оборудования ТЭС.

Химический состав СП для получения покрытий системы легирования Fe-Cr-Al [42] не учитывает изменений, которые могут происходить с ними в процессе напыления. Это говорит о возможных отклонениях от оптимального по критерию жаростойкости состава легирующих элементов при их переходе из исходного материала в покрытие. Для ПП не отработаны технологические основы производства вследствие сложностей, связанных с необходимостью обеспечения высокого коэффициента заполнения и варьирования состава шихтовых материалов из доступных. Это обуславливает необходимость выполнения работ в указанном направлении.

1.2. Нейросетевое моделирование как инструмент совершенствования материалов для нанесения жаростойких покрытий

Сложный характер взаимосвязи параметров, определяющих возможность получения качественных жаростойких покрытий, делают целесообразным применение статистической обработки имеющихся данных по окислению элементов при напылении, а также других факторов для прогнозирования оптимального состава исходной ПП и обеспечения максимальной жаростойкости покрытий. Эффективным инструментом для этого является метод НСМ. Метод позволяет путем статистической обработки исходных данных первичной области наблюдения дать достоверный прогноз на другие области изменения параметров [45].

На Рисунке 1.1. показана модель сети. Здесь индексы i, j относятся к различным нейронам сети, нейрон i принадлежит к входному слою сети, нейрон j принадлежит к выходному слою сети; n - итерация, соответствующая n -му примеру, поданному на вход сети; $y_i(n) = x_i(n)$ - функциональный сигнал на выходе нейрона i на итерации n ; $x_i(n)$ - i -й элемент входного вектора; $\omega_{ji}(n)$ - синаптический вес, связывающий выход нейрона i со входом нейрона j на итерации n ; $y_0 = +1$ - фиксированный входной сигнал; b_j порог, применяемый к нейрону j , влияние которого представлено связью с весом $\omega_{j0} = b_j$, соединенным с фиксированным входным сигналом, равным $+1$; $v_j(n)$ - индуцированное локальное поле, взвешенная сумма всех синаптических входов плюс порог нейрона j на итерации n ; $\varphi_j(\cdot)$ - функция активации, соответствующая нейрону j и описывающая нелинейную взаимосвязь входного и выходного сигналов этого нейрона; $y_j(n) = o_j(n)$ - функциональный сигнал на выходе нейрона j на итерации n , $o_j(n)$ - j -й элемент выходного вектора [46].

В математическом представлении функционирование нейрона j описывается следующей парой уравнений:

$$v_j(n) = \sum_{i=0}^m \omega_{ji}(n) y_i(n) \quad (1.8)$$

$$y_j(n) = \varphi_j(v_j(n)) \quad (1.9)$$

В зависимости от того, какое значение принимает порог b_j , положительное или отрицательное, изменяется индуцированное локальное поле $v_j(n)$ нейрона j . Функция активации, представленная в формуле как $\varphi_j(v_j(n))$, определяет выходной сигнал нейрона в зависимости от индуцированного локального поля $v_j(n)$. Сигмоидальная функция является наиболее распространенной функцией, используемой для создания искусственных нейронных сетей. Это быстро возрастающая функция, которая поддерживает баланс между линейным и нелинейным поведением. Примером сигмоидальной функции служит логистическая функция, задаваемая следующим выражением:

$$\varphi_j(v_j(n)) = \frac{1}{1 + \exp(-av_j(n))} \quad (1.10)$$

где a - параметр наклона сигмоидальной функции. Сигмоидальная функция принимает бесконечное множество значений в диапазоне от 0 до 1 и является дифференцируемой на всей области значений [46].

Нейронная сеть состоит из множества сенсорных элементов (входных узлов или узлов источника данных), которые образуют входной слой; одного или нескольких скрытых слоев вычислительных нейронов и одного выходного слоя нейронов. Добавляя один или несколько скрытых слоев, можно выделить статистики высокого порядка. Такая сеть позволяет выделять глобальные свойства данных с помощью локальных соединений за счет наличия дополнительных синаптических связей и повышения уровня взаимодействия нейронов. Входной сигнал распространяется по сети в прямом направлении, от слоя к слою, поэтому она называется сетью прямого распространения [45].

К этому классу сетей принадлежат многослойные персептроны, имеющие три отличительных признака:

1. Каждый нейрон сети имеет нелинейную функцию активации. Нелинейная функция должна быть гладкой и всюду дифференцируемой. Формой функции, удовлетворяющей этому требованию, является сигмоидальная, определяемая логистической функцией вида (1.10).

2. Сеть содержит один или несколько слоев скрытых нейронов, не являющихся частью входа или выхода сети. Эти нейроны позволяют сети обучаться решению сложных задач, последовательно извлекая наиболее важные признаки из входного образа.

3. Сеть обладает высокой степенью связности, реализуемой посредством синаптических соединений. Изменение уровня связности сети требует изменения множества синаптических соединений или их весовых коэффициентов.

Комбинация всех этих свойств наряду со способностью к обучению на собственном опыте обеспечивает вычислительную мощь многослойных персептронов и позволяет успешно применять их для решения разнообразных сложных задач [46].

Целью обучения сети является такая подстройка ее весов, чтобы приложение некоторого множества входов приводило к требуемому множеству выходов. Для краткости эти множества входов и выходов будут называться векторами. При обучении с учителем предполагается, что для каждого входного вектора существует парный ему целевой вектор, задающий требуемый выход. Вместе они называются обучающей парой. Сеть обучается на многих парах. Обучение многослойных персептронов выполняется с помощью алгоритма обратного распространения ошибки. Обучение методом обратного распространения ошибки предполагает два прохода по всем слоям сети: прямого и обратного. При прямом проходе образ (входной вектор) подается на сенсорные узлы сети, после чего распространяется по сети от слоя к слою. В результате генерируется набор выходных сигналов, который и является фактической реакцией сети на данный входной образ. Во время прямого прохода все синаптические веса сети фиксированы. Во время обратного прохода

все синаптические веса настраиваются в соответствии с правилом коррекции ошибок, при этом фактический выход сети вычитается из желаемого (целевого) отклика, в результате чего формируется сигнал ошибки. Этот сигнал впоследствии распространяется по сети в направлении, обратном направлению синаптических связей. Отсюда и название - алгоритм обратного распространения ошибки. Синаптические веса настраиваются с целью максимального приближения выходного сигнала сети к желаемому в статистическом смысле [46].

Схема обучения сети по алгоритму обратного распространения приведена на Рисунке 1.1. Здесь $d_j(n)$ - желаемый отклик нейрона j ; $e_j(n)$ - сигнал ошибки на выходе нейрона j на итерации n ; $E(n)$ - текущая сумма квадратов ошибок или энергия ошибки нейрона; $E_{av}(n)$ - средняя энергия ошибки; $\Delta\omega_{ji}(n)$ - коррекция, применяемая к весу на итерации n ; α - постоянная момента, η - параметр скорости обучения [50].

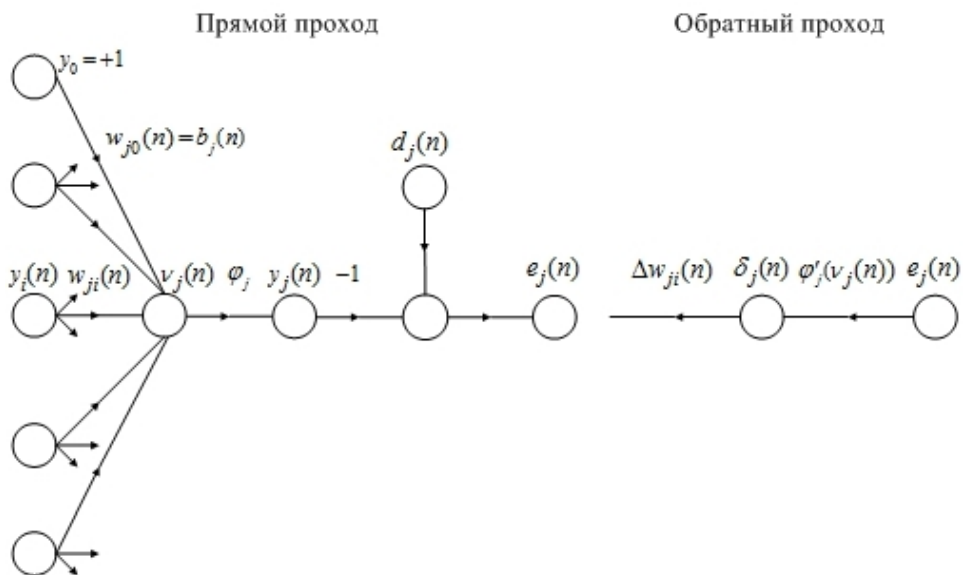


Рисунок 1.1. Модель нейронной сети и схема ее обучения по алгоритму обратного распространения ошибки [46]

Для обучения множество исходных данных случайным образом разбивается на обучающее, контрольное и тестовое подмножества. На

обучающем подмножестве происходит непосредственно обучение сети. На контрольном подмножестве оценивается ошибка сети. На тестовом подмножестве производится сравнение альтернативных сетей. Перед обучением задаются случайные равномерные значения весов нейронов, с параметрам распределения для минимума 0, для максимума 1. После последовательного предъявления примера обучения $(x(n), d(n))$ производится итерация обучения, в два прохода [45].

Затем вычисляется сигнал ошибки:

$$e_j(n) = d_j(n) - y_j(n) \quad (1.11)$$

Обратный проход начинается с вычисления локального градиента, указывающего на требуемое изменение синаптических весов нейронов для уменьшения значения ошибки:

$$\delta_j(n) = e_j(n) \varphi'_j(v_j(n)), \quad (1.12)$$

после чего производится корректировка весов:

$$\Delta \omega_{ji}(n) = \alpha \Delta \omega_{ji}(n-1) + \eta \delta_j(n) y_i(n), \quad (1.13)$$

вычисление общей энергии ошибки:

$$E(n) = \frac{1}{2} \sum_{j \in C} e_j^2(n) \quad (1.14)$$

и вычисление средней энергии ошибки:

$$E_{av}(n) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N E(n) \quad (1.15)$$

Обучение заканчивается, если средняя энергия ошибки не изменяется более чем на заданную величину за определенное количество итераций, в противном случае оно продолжается [46]. Обученная нейронная сеть характеризуется производительностью на обучающем, контрольном, тестовом подмножестве и ошибкой на соответствующих подмножествах. Выбор нейросетевой модели осуществляется по критерию наименьшей ошибки сети на контрольной выборке.

В качестве альтернативных моделей многослойному перцептрону (Multilayer Perceptron Neural Networks - MLP) тестируются нейронные сети следующих типов: линейная (Linear Neural Networks - LNN), радиальная базисная (Radial Basis Function Neural Networks - RBF), и обобщенно-регрессионная (Generalized Regression Neural Networks - GRNN), структура и алгоритмы обучения указанных сетей описаны [47]. Каждый тип сетей имеет свои преимущества и недостатки: LNN небольшие по размерам, быстро обучаются, но не могут решать нелинейные задачи; MLP небольшие по размерам, быстро работают, но медленно обучаются; RBF быстро обучаются, но большие по размерам и не могут экстраполировать; GRNN быстро обучаются, но большие по размерам и не могут экстраполировать. При решении задач регрессии важна способность нейронной сети к экстраполяции, поэтому часто в качестве НСМ выбираются многослойные перцептроны [47].

Возможность НСМ реализована в различных программных пакетах, в частности в STATISTICA 6.1, который отличается удобством применения для прикладных применений, возможностью оптимизации и наглядной графической интерпретации получаемых результатов.

НСМ показало свою эффективность при определении технологических параметров и параметров напыляемого материала применительно к различным методам термического напыления [47-51]. Методы ГТН (ПН, ГПС), для анализа которых было успешно применено НСМ, различаются по кинетике процессов, области рабочих температур, скоростям частиц при напылении. Это дает основание полагать, что положительные результаты будут получены при совершенствовании с помощью НСМ проволок для нанесения жаростойких металлизационных покрытий.

Для получения достоверных результатов моделирования требуется большая статистическая выборка. Так для обучения сети с ошибкой в 10% количество примеров обучения должно в 10 раз превосходить количество свободных параметров сети, то есть синаптических весов и порогов [46]. В

качестве обучающего множества исходных данных возможно использовать результаты расчета по модели окисления частиц при ДМ, разработанной Бороненковым В.Н. и Коробовым Ю.С. [52]. Эта модель позволяет подготовить массив данных требуемой величины для обучающего множества.

Приведем краткое описание модели. Процесс ДМ делился на три последовательных стадии, отличающиеся особенностями взаимодействия расплавленного металла с кислородом.

Первая стадия описывает поведение металла на торце электрода. Металл подводится к зоне взаимодействия и отводится от нее в каплю. В газовой фазе концентрация кислорода постоянная. Температура металла на торце принята 2500 К, коэффициент массопереноса кислорода в металле $\beta_{Me}=0,25$ см/с, коэффициент массопереноса кислорода в газе $\beta_{r}=1,81 \cdot 10^2$ см/с [52].

Вторая стадия характеризует металл в зоне горения дуги. В зоне горения дуги, за счет действия газодинамического напора и сил поверхностного натяжения, струя жидкого металла находится в виде «языка» толщиной $\sim 10 \cdot 10^{-6}$ м. В перетяжках, образующихся под действием перепада давления газа, идет интенсивное выделение джоулева тепла из-за повышенного омического сопротивления, вследствие чего происходит разрыв струи жидкого металла за счет совместных процессов вскипания жидкого металла и ударного расширения газа у перетяжек. Принято, что это приводит к повышению температуры в перетяжках до 2900 К. Величина коэффициента массопереноса кислорода в металле принята $\beta_{Me} = 0,25$ см/с (как для первой стадии), коэффициент массопереноса кислорода в газе $\beta_{r}=7,92 \cdot 10^2$ см/с. Для расчетов использовалось упрощение, согласно которому в зоне горения дуги находятся капли металла сферической формы с условным диаметром, равным толщине «языка» $d_p=10 \cdot 10^{-6}$ м. По окончании зоны горения дуги фракционный состав соответствует данным гранулометрического анализа [52].

Третья стадия описывает полет капель по дистанции напыления. Примерно после 10% дистанции напыления температура капель снижается до

1809 К и остается неизменной до конца дистанции за счет значительной энтальпии плавления. Скорости частиц изменяются в интервале 120-250 м/с, за счет чего различается время взаимодействия капель с кислородом и коэффициент массопереноса кислорода в металле. Температура газа снижается до 600-800 К. Величина коэффициента массопереноса кислорода в металле принята $\beta_{Me} = 0,025$ см/с, коэффициент массопереноса кислорода в газе $\beta_{г}=(5,93-5,76) \cdot 10^3$ см/с (по дистанции напыления) [52].

Для открытой системы, при наличии поступления и отвода реагентов, описать процесс поступления кислорода в каплю можно согласно уравнению:

$$\frac{dm_O}{d\tau} = \frac{g_{nl} \cdot [O]_0}{100} - \frac{g_{om\delta} \cdot [O]}{100} + \frac{\beta_{Me} \cdot \rho \cdot f}{100} \cdot ([O]' - [O]) \quad (1.16)$$

где $m_O = \rho \cdot V \cdot [O]$ - количество кислорода в расплавленном металле, кг; ρ , V - плотность, кг/м³, объем, м³, расплавленного металла; g_{nl} , $g_{om\delta}$ - скорости плавления и отвода металла, кг/с; β_{Me} - коэффициент массопереноса в металле, м/с; f - площадь реакционной поверхности, м²; $[O]_0, [O], [O]'$ - исходная, текущая, на поверхности раздела фаз концентрация кислорода, мас. % [52].

На первой стадии, на торце электрода, устанавливается квазистационарное состояние, когда скорости подвода и отвода реагентов одинаковы и объем жидкой прослойки на торце электрода постоянен: $dm_O/d\tau = 0$.

На второй и третьей стадиях, в зоне горения дуги и в полете, капля представляет собой закрытую систему, в которой поступления и отвода металла не происходит: $g_{nl} \cdot [O]_0/100 = g_{om\delta} \cdot [O]/100 = 0$.

Дополнительное уравнение для нахождения концентрации кислорода на поверхности капли $[O]'$ получается из условия равенства диффузионных потоков на границе раздела фаз: $I_z = I_{Me}$.

Данные диффузионные потоки находятся через парциальные давления и концентрации кислорода в газе и жидком металле:

$$I_z = \beta_z \cdot (C_{O_2}^0 - C'_{O_2}) = \frac{\beta_z}{2 \cdot R \cdot T} \cdot (P_{O_2} - P'_{O_2}) \quad (1.17)$$

$$I_{Me} = \beta_{Me} \cdot (C'_{[O]} - C_{[O]}) = \frac{\beta_{Me} \cdot \rho}{M_O} \cdot ([O]' - [O]) \quad (1.18)$$

С учетом выражений (32), (33):

$$A_1 \cdot (P_{O_2} - ([O]')^2 / k^2) = [O]' - [O] \quad (1.19)$$

где $P'_{O_2} = ([O]')^2 / k^2$, $A_1 = 100 \cdot \beta_z \cdot M_O / (2 \cdot \beta_{Me} \cdot R \cdot T \cdot \rho)$;

$$\lg k = 6120/T + 0,15 [53]$$

P_{O_2} - парциальное давление кислорода, МПа; C_{O_2} - концентрация кислорода в жидком металле; β_z - коэффициент массопереноса в газе, м/с.

Физическая модель поступления кислорода в каплю при ДМ показана на Рисунке 1.2. При поверхностной концентрации кислорода $[O]'$, меньшей предела насыщения $[O]_{Fe}^{nac}$, происходит растворение кислорода в жидком металле:

$$\lg [O]_{Fe}^{nac} = -6320/T + 2,734 [53] \quad (1.20)$$

Вследствие высоких температур на торце электрода и в зоне горения дуги, предел растворимости кислорода в металле значительно выше, чем при полете капель по дистанции, при этом удельная поверхность капель в зоне горения дуги значительно больше в сравнении с площадью торца электрода. Таким образом, в зоне горения дуги создаются наиболее благоприятные условия для поступления кислорода в металл. На первой и второй стадиях поступающий кислород растворяется в жидком металле. На третьей стадии температура капель снижается до температуры плавления, что приводит к снижению предела растворимости и к выделению кислорода из раствора.

Выделяющийся кислород связывается в оксиды, образующие шлаковую пленку на поверхности капли. За счет воздействия потока транспортирующего газа шлак оттесняется с кормовой части капли в носовую, оставляя ее открытой для поступления кислорода, Рисунок 1.3. В носовой части происходит

перераспределение элементов между шлаком и металлом. В расчетах принята доля поверхности, свободной от шлака $L=0,5$.

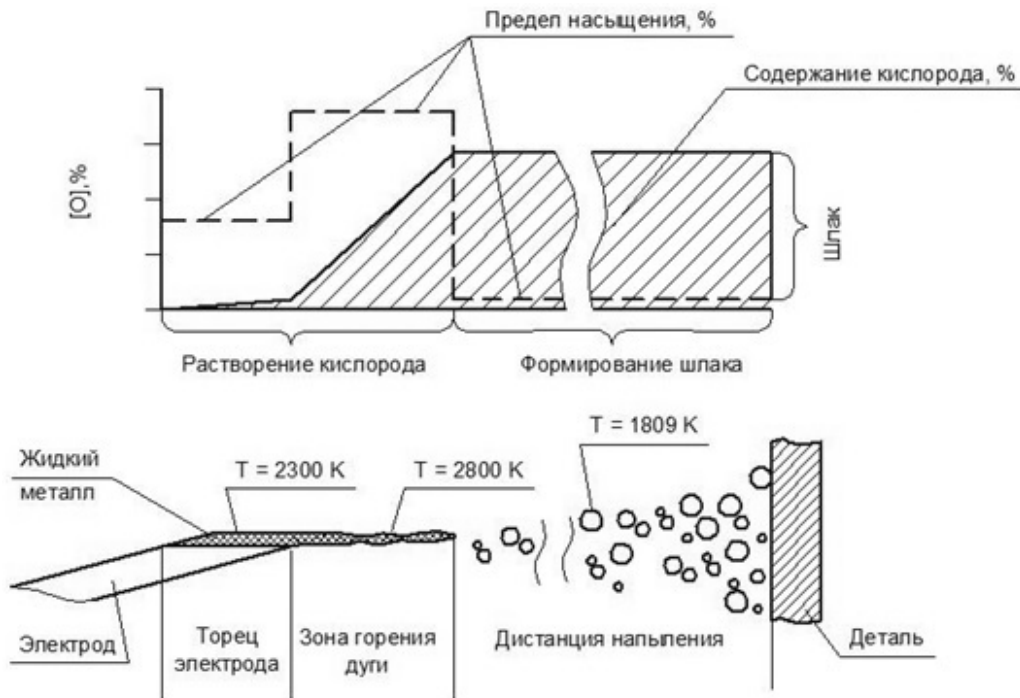


Рисунок 1.2. Физическая модель поступления кислорода при ДМ



Рисунок 1.3. Схема поступления кислорода в каплю при ДМ

При $[O]' > [O]_{Fe}^{нас}$ весь поступающий из атмосферы кислород идет на образование шлака. Содержание кислорода в металле определим по уравнению (1.16) при $[O]' = [O]_{Fe}^{нас}$. Диффузионный поток из газа в металл I_2 равен:

$$I_2 = \beta_2 \cdot (P_{O_2} - ([O]_{Fe}^{нас}/k)^2) / (2 \cdot R \cdot T) \quad (1.21)$$

Дополнительно кислород выделяется из пересыщенного раствора при снижении температуры каплей вне зоны горения дуги. Дополнительный диффузионный поток $I_{дон}$ равен:

$$I_{\text{дон}} = \beta_{Me} \cdot \rho \cdot ([O]_{\text{нас}} - [O]) / (100 \cdot M_o) \quad (1.22)$$

Количество шлака, образующегося в носовой части на шаге $\Delta\tau$:

$$\Delta m_{\text{ш}} = (I_{\text{с}} + I_{\text{дон}}) \cdot F \cdot \Delta\tau \cdot L \cdot M_{FeO} \cdot (FeO) / 100 \quad (1.23)$$

В сравнении с предыдущим шагом масса жидкого металла уменьшится за счет перехода железа в шлак:

$$m_{Me}^{n+1} = m_{Me}^n - \Delta m_{\text{ш}} \cdot M_{\text{ш}} / M_i \quad (1.24)$$

Количество шлака по уравнению (1.23) добавится к уже образовавшемуся. Содержание компонентов шлака на шаге после процессов в кормовой части:

$$(FeO)^{n+1} = ((FeO)^n \cdot m_{\text{ш}} / 100 + \Delta m_{\text{ш}}) / (m_{\text{ш}} + \Delta m_{\text{ш}}) \quad (1.25)$$

$$(\mathcal{E}_k O_m) = (\mathcal{E}_k O_m) \cdot m_{\text{ш}} / ((m_{\text{ш}} + \Delta m_{\text{ш}}) \cdot 100) \quad (1.26)$$

Помимо образования шлака будет идти его взаимодействие с металлом, при этом в первом приближении можно пренебречь влиянием реакций между шлаком и газовой фазой. Основы аналитического описания кинетики процесса изложены В.Н. Бороненковым [53]. Взаимодействие металла и шлака на границе раздела описывается комплексом реакций окисления примесей с общим реагентом FeO:

$$\frac{n}{m} [\mathcal{E}_i] + (FeO) = \frac{1}{m} (\mathcal{E}_{in} O_m) + [Fe] \quad (1.27)$$

где $[\mathcal{E}_i]$ - реагенты.

Из условия, что протекание каждой реакции сопровождается потреблением определенного количества FeO, суммарный диффузионный поток компонентов равен диффузионному потоку FeO:

$$I_{FeO} = I_1 + I_2 + \dots + I_i + \sum I_i = \sum \frac{m}{n} I_{\mathcal{E}_i} \quad (1.28)$$

Выразим I_{FeO} и $I_{\mathcal{E}_i}$ через переменную x , используя уравнения:

$$x = \frac{(FeO)'}{[Fe]'} = \frac{1}{K_i} \frac{(\mathcal{E}_{in} O_m)^{1/m} \cdot (1 + I_{\mathcal{E}_{in} O_m} / I_{\mathcal{E}_{in} O_m}^{\text{II}})^{1/m}}{[\mathcal{E}_i]^{n/m} \cdot (1 - I_{\mathcal{E}_i} / I_{\mathcal{E}_i}^{\text{II}})^{n/m}}$$

$$I_{FeO} = \left(\frac{(FeO)}{[Fe]} - x \right) / \left(\frac{x}{I_{Fe}^n} + \frac{(FeO)}{[Fe] \cdot I_{FeO}^{\Pi}} \right), \quad (1.29)$$

при $n = 1$

$$I_{\mathcal{O}_i} = \left(x^m - \frac{I}{K_i^m} \frac{(\mathcal{O}_i O_m)}{[\mathcal{O}_i]} \right) / \left(\frac{x^m}{I_{\mathcal{O}_i}^{\Pi}} + \frac{(\mathcal{O}_i O_m)}{K_i^m [\mathcal{O}_i] \cdot I_{\mathcal{O}_i O_m}^{\Pi}} \right), \quad (1.30)$$

при $n = 2$

$$I_{\mathcal{O}_i} = I_{\mathcal{O}_i}^{\Pi} \left[1 + b_i \frac{I_{\mathcal{O}_i}^{\Pi}}{4 \cdot I_{\mathcal{O}_i O_m}^{\Pi}} - \sqrt{\left(1 + b_i \frac{I_{\mathcal{O}_i}^{\Pi}}{4 \cdot I_{\mathcal{O}_i O_m}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_i} \right], \quad (1.31)$$

$$\text{где } b_i = \frac{(\mathcal{O}_i O_m)}{K_i^m \cdot x^m \cdot [\mathcal{O}_i]^2}$$

Предельные диффузионные потоки компонентов на границе металл-шлак

$$I_i^{\Pi} = k_{д} C_i = \beta D_i^{0,5} \rho c_i / 100 M_i \quad (1.32)$$

где $\beta = 0,5 \div 2,0$ - конвективная постоянная, одинаковая для всех реагентов, $c^{-1/2}$, принято $\beta = 1,2$ [52]; D - коэффициенты диффузии компонентов в расплаве, m^2/c ; ρ - плотность металла или шлака, $г/см^3$; M_i - молекулярная масса компонентов, $г/моль$.

После определения x из уравнения (1.28) и, соответственно, диффузионных потоков на границе металл - шлак (для FeO - I_{FeO} , для компонентов - $I_{\mathcal{O}_i}$) можно рассчитать содержание оксидов и элементов в капле после процессов на шаге во фронтальной части.

Оксиды в шлаке:

$$\left(m_{(\mathcal{O}_i O_m)}^{n+1} \right)_i = \left(m_{(\mathcal{O}_i O_m)}^n \right)_i + I_{\mathcal{O}_i} \cdot (M_{\mathcal{O}_i O_m})_i \cdot f \cdot (1 - L) \cdot \Delta \tau \quad (1.33)$$

FeO в шлаке:

$$m_{(FeO)}^{n+1} = m_{(FeO)}^n - I_{FeO} \cdot M_{FeO} \cdot f \cdot (1 - L) \cdot \Delta \tau \quad (1.34)$$

элементы в капле:

$$\left(m_{\mathcal{O}_i}^{n+1} \right)_i = \left(m_{\mathcal{O}_i}^n \right)_i - I_{\mathcal{O}_i} \cdot M_{\mathcal{O}_i} \cdot f \cdot (1 - L) \cdot \Delta \tau \quad (1.35)$$

Кислород в капле:

$$m_O^{n+1} = m_O^n + I_O \cdot M_O \cdot f \cdot (1-L) \cdot \Delta\tau \quad (1.36)$$

Масса шлака:

$$m_{ш}^{n+1} = m_{ш}^n - I_{FeO} \cdot M_{FeO} \cdot f \cdot (1-L) \cdot \Delta\tau + \sum \left(I_{\text{Э}i} \cdot \left(M_{\text{Э}O_m} \right)_i \cdot f \cdot (1-L) \cdot \Delta\tau \right) \quad (1.37)$$

Масса частицы:

$$m_{Me}^{n+1} = m_{Me}^n + I_O \cdot M_O \cdot f \cdot (1-L) \cdot \Delta\tau - \sum \left(I_{\text{Э}i} \cdot M_{\text{Э}i} \cdot f \cdot (1-L) \cdot \Delta\tau \right) \quad (1.38)$$

Концентрация компонентов шлака:

$$\begin{aligned} (FeO) &= m_{(FeO)}^{n+1} \cdot 100 / (m_{ш}^{n+1}) \\ (\text{Э}O_m)_i &= \left(m_{(\text{Э}O_m)_i}^{n+1} \right) \cdot 100 / (m_{ш}^{n+1}) \end{aligned} \quad (1.39)$$

Общее количество кислорода (m_O), поступившего в каплю i -ой фракции, будет равно сумме кислорода, растворенного в жидком металле и находящегося в шлаке:

$$m_O = m_{Me} \frac{[O]}{100} + m_{ш} \left(\frac{(\text{Э}O_m)M_O}{100M_{\text{Э}O_m}} \right) \quad (1.40)$$

Степень окисления частиц в данной фракции r_i составит:

$$r_i = (m_O \cdot 100) (m_{Me} + m_{ш})^{-1} \quad (1.41)$$

Общая степень окисления R суммируется согласно распределению капель по массовой доле:

$$R = \left(\sum (r_i \cdot dm_i) \right) \cdot 100, \quad (1.42)$$

Ряд допущений, сделанных в модели [52], не полностью отражают характер протекающих физико-химических процессов. В частности, это касается упрощений по формированию капель в зоне горения дуги; доле поверхности капли в полете, свободной от шлака; значению величины поверхностного натяжения железа при высоких температурах; оценке коэффициентов массопереноса в газе и в металле, константы конвекции,

характеризующей интенсивность массообмена вследствие влияния гидродинамических условий на границе «металл-шлак».

Валидация модели, проведенная Коробовым Ю.С. с соавторами, применительно к распылению ДМ низкоуглеродистой СП, [54] показала, что ошибка расчетов конечной степени окисления распыляемого материала в сравнении с результатами экспериментального определения кислорода в получаемом покрытии не превышает 15 %.

Таким образом, для формирования обучающего множества НСМ можно использовать данные расчета по модели окисления [52] применительно к химическим составам материалов для нанесения жаростойких покрытий. Однако для валидации полученной таким образом НСМ, необходимо дополнительно провести независимую экспериментальную проверку полученных результатов. Кроме погрешностей, вызванных упрощениями в модели реальных физико-химических процессов, могут появиться и другие, связанные с изменениями в химическом составе материалов от рассмотренных в модели [56], а также из-за применения исходных распыляемых материалов в виде ПП, а не сплошной, как в указанной модели.

Характер нагрева и плавления ПП при ДМ отличается от такового для СП вследствие неравномерности их теплофизических свойств по сечению из-за наличия шихты с низкой электро- и теплопроводностью в сравнении с оболочкой. Так в статье [55] теплофизические свойства шихты и оболочки из низкоуглеродистой стали для ПП системы легирования Fe-C-Cr-Ti приняты следующими: теплопроводность 20 и 47 Вт/(м²·К), теплоемкость 1600 и 740 Дж/(кг·К) соответственно. Это резко меняет характер тепловых и физико-химических процессов на торце электрода, в результате чего часть шихты может отделяться от торца электрода в нерасплавленном виде. Установлено, что неполное расплавление шихты может быть вызвано пониженной теплопроводностью шихты и малой толщиной оболочки ПП [55]. В работе [56] наблюдалось неполное расплавление шихты ПП и ее выдувание с увеличением

мощности дуги. Кроме того в работах [57, 58] зафиксирована меньшая температура капель металла ПП в сравнении со СП при одинаковой мощности дуги. Эти особенности нагрева и плавления ПП необходимо учитывать при определении параметров оболочки и шихты проволок.

После построения НСМ оптимизацию технологических параметров ДМ и параметров напыляемого материала возможно произвести методами прямого поиска, представив степень окисления покрытия при его напылении в виде целевой функции от указанных параметров. В методах прямого поиска - покоординатного спуска, сеточного поиска (Хука-Джависа), сопряженных направлений (Пауэлла), случайного поиска, симплексного поиска (Недлера-Мида) - для оптимизации используют значения целевой функции при конечно-разностной аппроксимации ее градиента. Указанные методы не требуют знания целевой функции в явном виде, не накладывают ограничений по ее регулярности, непрерывности и дифференцируемости, что позволяет применять их совместно с НСМ при решении оптимизационных задач [59].

Оценка эффективности методов прямого поиска при поиске минимальных (оптимальных) значений функций различной сложности производилась по следующим критериям: точность поиска - значение окрестности локального оптимума, в которую приводит алгоритм после выполнения заданного числа итераций; скорость сходимости - число итераций, необходимое для достижения заданной точности; время счета - время поиска локального оптимума с заданной точностью, отнесенное к коэффициенту сложности задачи; стабильность - свойство метода незначительно увеличивать число итераций при малых возмущениях выбора начальных точек, а также вследствие погрешности вычислений; надежность - свойство метода приводить к оптимуму при многократном повторении поиска из разных начальных точек. По результатам исследования для решения оптимизационных задач рекомендован метод симплексного поиска [59].

Симплексом в пространстве N переменных называют выпуклый многогранник, имеющий $N + 1$ вершину. Недлером и Мидом предложен способ изменения скорости движения симплекса путем его расширения или сжатия в зависимости от того, удачен был шаг или нет. Для произвольного симплекса S_N на N -м шаге оцениваются значения $f(x^{N,i})$, $i = 1, \dots, n + 1$, в каждой из его вершин, выбираются вершины $x^{N,h}, x^{N,l}$ с максимальным и минимальным значениями целевой функции $f(x)$ соответственно. Алгоритм отыскания вершины, $x^{N+1,h}$ в которой целевая функция $f(x)$ имеет лучшее значение, чем в вершине $x^{N,h}$ имеет следующий вид:

1. Отображение. Оно осуществляется согласно соотношению:

$$x^{N+1,h} = x_n^N + \alpha(x_n^N - x^{N,h}) \quad (1.43)$$

где $\alpha > 0$ - коэффициент отображения; x_n^N - центр n вершин $x^{N,i}$, $i = 1, \dots, n + 1$, $i \neq h$.

2. Растяжение. Если $f(x^{N+1,h}) \leq f(x^{N,l})$, то вектор $x^{N+1,h} - x_n^N$ удлиняется в соответствии с соотношением:

$$x_*^{N+1,h} = x_n^N + \delta(x^{N+1,h} - x_n^N), \quad (1.44)$$

где $\delta > 1$ - коэффициент растяжения.

Если $f(x_*^{N+1,h}) < f(x^{N,l})$, то $x^{N,h}$ заменяется на $x_*^{N+1,h}$ и процедура продолжается снова с п. 1 при $N = N + 1$. В противном случае $x^{N,h}$ заменяется на $x^{N+1,h}$ и также осуществляется переход к п. 1 при $N = N + 1$.

3. Сжатие. Если $f(x^{N+1,h}) > f(x^{N,i})$ для всех $i \neq h$, то вектор $x^{N+1,h} - x_n^N$ сжимается в соответствии с формулой:

$$x_{**}^{N+1,h} = x_n^N + \beta(x^{N+1,h} - x_n^N) \quad (1.45)$$

где $0 < \beta < 1$ коэффициент сжатия.

Затем $x^{N,h}$ заменяют на $x_{**}^{N+1,h}$ и переходят к п. 1 при $N = N + 1$.

4. Редукция. Если $f(x^{N+1,h}) > f(x^{N,h})$, то все векторы $x^{N,i} - x^{N,l}$ ($i = 1, \dots, n+1$) уменьшаются в $1/\gamma$ раз в соответствии с формулой

$$x^{N+1,i} = x^{N,i} + \gamma(x^{N,i} - x^{N,l}), \quad i = 1, \dots, n+1, \quad (1.46)$$

где $0 < \gamma < 1$ - коэффициент редукции.

Затем возвращаются к п. 1 при $N = N + 1$.

В качестве критерия останова предложено использовать условие:

$$\left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n+1} (f(x^{N,i}) - f(x_n^N))^2 \right]^{1/2} \leq \varepsilon \quad (1.47)$$

где $\varepsilon > 0$ - заданное малое число [60].

Симплекс поиск заканчивается, если значение критерия не изменяется более чем на заданную величину за определенное количество итераций, в противном случае он продолжается. Необходимые для оптимизации целевые значения степени окисления покрытия, начальные, минимальные и максимальные значения параметров ДМ и параметров напыляемого материала, шаг их изменения при итерации, возможно определить с помощью модели [52].

1.3. Выводы по главе

1. Для широкого круга жаропрочных материалов, применяемых при изготовлении узлов энергетического оборудования, таких как трубы топочных экранов и пароперегревателей, требуется защита от высокотемпературной коррозии при температурах до 700°C.

2. По критерию «цена-качество» предпочтительным для этой цели является использование композиционных материалов «жаропрочная основа-жаростойкое покрытие». В качестве жаростойких эффективны материалы экономной системы легирования Fe-Cr-Al, в которые дополнительно введены Si, Ti и Y. Наиболее дешевым и производительным способом получения покрытия из них является активированная дуговая металлизация.

3. При разработке экономнолегированных материалов для нанесения жаростойких покрытий целесообразно применение нейросетевого моделирования с последующей оптимизацией результатов расчетов по критерию, отражающему максимальную жаростойкость покрытий.

4. Для реализации указанных экономнолегированных материалов удобно использовать порошковые проволоки, позволяющие относительно легко реализовать требуемый химический состав. Однако необходимость обеспечения высокого коэффициента заполнения и возможное варьирование состава шихтовых материалов из доступных требует разработки методологии производства порошковых проволок и нанесения из них жаростойких покрытий.

Цель работы. Разработка порошковых проволок оптимального состава по критерию, отражающему максимальную жаростойкость наносимых покрытий на основе нейросетевого моделирования процесса окисления компонентов проволок при дуговой металлизации, методологии их изготовления и применения при нанесении жаростойких покрытий.

Для достижения намеченной цели в процессе выполнения работы решались следующие задачи:

- разработать нейросетевую модель процесса окисления покрытия при его напылении из порошковых проволок методом дуговой металлизации и оценить адекватность ее применения для прогнозирования химического состава и степени окисления металлизационных покрытий.

- произвести оптимизацию состава порошковых проволок по критерию, отражающему максимальную жаростойкость покрытий.

- исследовать зависимость физико-механических и служебных свойств металлизационных покрытий из порошковых проволок и установить закономерности влияния режимов дуговой металлизации от степени их окисления.

- с учетом полученных результатов разработать технологию изготовления порошковых проволок и базовую технологию нанесения из них жаростойких металлизационных покрытий на узлы энергетического оборудования, работающего в условиях коррозии при высоких температурах и воздействии агрессивных сред.

Глава 2. НЕЙРОСЕТЕВАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ПРОВОЛОК ПРИ ИХ РАСПЫЛЕНИИ ДУГОВОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИЕЙ

Для оптимизации состава проволок и режимов металлизации с целью получения качественных жаростойких покрытий в главе решали задачу НСМ процесса окисления ПП при их распылении ДМ. Этапы решения включают определение исходного множества данных, построение НСМ путем обучения сети на основе статистической обработки данных исходного множества, анализ и оптимизацию результатов моделирования.

2.1 Определение исходного множества данных

Объектами моделирования выбрали СП марки X15Ю5 по ГОСТ 10994 базовой системы легирования Fe-Cr-Al и ПП, с различным содержанием кремния, титана и иттрия. В качестве способа нанесения покрытий рассматривали процессы типовой ДМ и активированной дуговой металлизации (АДМ). В отличие от ДМ при АДМ в качестве транспортирующего газа используется не сжатый воздух, а продукты сгорания пропано-воздушной смеси. Это приводит к изменению исходных параметров газового потока в сравнении с ДМ - повышению скоростей в 4 раза и температур в 6 раз, снижению парциального давления кислорода в 3 раза [38]. АДМ-аппарат также применяли для ДМ при использовании только воздуха в качестве транспортирующего газа.

В качестве метода исследования использовали моделирование на основе нейронных сетей. При получении исходных данных для обучения нейронной сети использовали модель, разработанную Бороненковым В.Н. и Коробовым Ю.С. [52] и позволяющую описать процесс поступления кислорода в распыляемый металл при ДМ, в том числе для СП типа фехралей [61]. В целом

допущения, начальные и граничные условия аналогичны модели Бороненкова В.Н. и Коробова Ю.С.

Дополнительно меняются тепловые поля на торце электрода в случае использования ПП [55]. При расчете среднемассовой температуры по сечению изучаемых ПП теплофизические характеристики шихты, в интервале характерных составов по ее компонентам при температуре 1300 К: плотность 7280 кг/м³, теплоемкость 730 Дж/(кг·К), теплопроводность 26 Вт/(м·К) [62]. В этом отличия от базовой модели нагрева и плавления ПП, т.е. в расчетах применяются теплофизические характеристики шихты характерные для проволок Fe-Cr-Al. Данные, полученные с помощью модели нагрева ПП при ДМ показывают, что температура стальной оболочки толщиной 0,5 мм ПП с диаметром 2 мм составляет 2425 К, шихты - 1300 К. С учетом коэффициента заполнения ПП в 30%, приняли среднемассовую температуру на торце ПП 2100 К, в зоне горения дуги 2500 К.

Производительность и коэффициент использования материала (КИМ) при ДМ ПП определяли экспериментально [63]. Производительность процесса напыления измеряли методом хронометрии с использованием секундомера СОСпр-26-2-010 ТУ 25-1894.003-90 с погрешностью измерений ±0,6 с за 10 мин. Взвешивание бухт проволоки перед их распылением m_1 и после прекращения процесса распыления m_2 выполняли с использованием весов РН-ЗЦ13У ГОСТ 29329-92 погрешность измерений ±5 г, предел взвешивания 3 кг. Напыление производили на максимальной и минимальной скорости подачи проволок V_n в течение одной минуты, Таблица 2.1. Производительность определяли как произведение массы израсходованного в процессе распыления проволочного материала на коэффициент его использования:

$$G_n = (m_1 - m_2) \cdot \text{КИМ} \quad (2.1)$$

При определении КИМ выполняли взвешивание детали, рабочие поверхности которой прошли дробеструйную обработку перед нанесением антикоррозионного покрытия m_d^1 и после его нанесения m_d^2 . КИМ определяли

как отношение массы нанесенного покрытия и массы израсходованного в процессе его нанесения проволочного материала:

$$КИМ = (m_0^2 - m_0^1) / (m_1 - m_2) \quad (2.2)$$

Полученные результаты, Таблица 2.1, согласуются с данными работ [64, 65], в которых показано, что при увеличении мощности электрической дуги возрастает производительность процесса напыления, но падает КИМ. При этом с увеличением напряжения растёт доля энергии, расходуемая в дуговом промежутке, в частности на нагрев распыляющего газа, поэтому при выборе режима необходимо стремиться к минимальным значениям напряжения дуги без нарушения стабильности процесса напыления [37].

Таблица 2.1

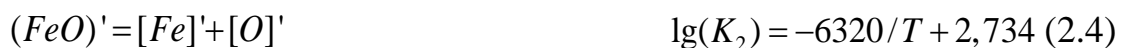
Зависимость производительности и КИМ от режимов металлизации для ПП

V_n , м/ч	N , кВт*	G_n , кг/ч	КИМ, %
560	8	7,5	75
1180	10,5	15,5	70

*Ток дуги $I = 250 - 300 \pm 5$ А, напряжение дуги $U = 32 \pm 3$ В

Для изучаемого набора компонентов исходных ПП в модель поступления кислорода в распыляемый металл при ДМ [52] дополнительно внесли следующие изменения. При описании процессов поступления кислорода в каплю и образования шлака плотность расплавленного металла при температурах 2000-2500 К приняли равной $6,8 \text{ г/см}^3$ [16]. Состав металла ПП, мас. %: [C]=0,11; [O]=0,0125; [S]=0,02; [Cr]=17,5; [Al]= 6,0; [Si]=0,9-1,3; [Ti]=0,9-2,6; [Y]=0-0,5.

Принято также, что взаимодействие металла и шлака на границе раздела описывается комплексом реакций окисления примесей с общим реагентом FeO :



$$\frac{2}{3}[Al]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{3}(Al_2O_3)' \quad \lg(K_4) = 16816/T - 3,016 \quad (2.6)$$

$$\frac{1}{2} \cdot [Si]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{2} \cdot (SiO_2)' \quad \lg(K_5) = 7825/T - 3,06 \quad (2.7)$$

$$\frac{1}{2} \cdot [Ti]' + (FeO)' = [Fe]' + \frac{1}{2} \cdot (TiO_2)' \quad \lg(K_6) = 63569/T - 10,36 \quad (2.8)$$

$$\frac{1}{3}(Y_2S_3)' + (FeO)' = [Fe]' + [S]' + \frac{1}{3}(Y_2O_3)' \quad \lg(K_7) = -19307/T + 7,186 \quad (2.9)$$

Константа равновесия реакции (2.9) найдена расчетным путем по методу комбинирования уравнений химических реакций [66]:

$$\frac{2}{3}[Y]' + [O]' = \frac{1}{3}(Y_2O_3)' \quad \lg(K_8) = -31217/T + 11,5 \quad (2.10)$$

$$\frac{2}{3}[Y]' + [S]' = \frac{1}{3}(Y_2S_3)' \quad \lg(K_9) = -5590/T + 1,58 \quad (2.11)$$

$$(FeO)' = [Fe]' + [O]' \quad \lg(K_2) = -6320/T + 2,734 \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{3}(Y_2S_3)' + (FeO)' = [Fe]' + [S]' + \frac{1}{3}(Y_2O_3)' \quad \lg(K_7) = -31947/T + 12,654 \quad (2.9)$$

Константы равновесия реакций (2.10), (2.11) приняты по данным [67].

Суммарный диффузионный поток компонентов:

$$I_{FeO} - I_C - I_O - \frac{3}{2}I_{Cr} - \frac{3}{2}I_{Al} - 2I_{Si} - 2I_{Ti} - 3I_S = 0 \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} & I_{FeO}^{\Pi} \left(1 - \frac{x}{(FeO)} \right) - I_C^{\Pi} \left(1 - \frac{1}{K_1[C]x} \right) - I_O^{\Pi} \left(\frac{K_2 x}{[O]} - 1 \right) \\ & - \frac{3}{2} I_{[Cr]}^{\Pi} \left[1 + b_{Cr} \frac{I_{[Cr]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Cr_2O_3)}^{\Pi}} - \sqrt{\left(1 + b_{Cr} \frac{I_{[Cr]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Cr_2O_3)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_{Cr}} \right] \\ & - \frac{3}{2} I_{[Al]}^{\Pi} \left[1 + b_{Al} \frac{I_{[Al]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Al_2O_3)}^{\Pi}} - \sqrt{\left(1 + b_{Al} \frac{I_{[Al]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(Al_2O_3)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_{Al}} \right] \\ & - 2 \frac{x^2 K_5^2 [Si] - (SiO_2)}{x^2 K_5^2 [Si] / I_{Si}^{\Pi} + (SiO_2) / I_{SiO_2}^{\Pi}} - 2 \frac{x^2 K_6^2 [Ti] - (TiO_2)}{x^2 K_6^2 [Ti] / I_{Ti}^{\Pi} + (TiO_2) / I_{TiO_2}^{\Pi}} \\ & - 3 I_{[S]}^{\Pi} \left[1 + b_S \frac{I_{[S]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(S)}^{\Pi}} - \sqrt{\left(1 + b_S \frac{I_{[S]}^{\Pi}}{4 \cdot I_{(S)}^{\Pi}} \right)^2 - 1 + b_S} \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\text{где } x = \frac{(FeO)'}{[Fe]'} = \frac{1}{K_i} \frac{(\mathcal{E}_{in} O_m)^{1/m} \cdot (1 + I_{\mathcal{E}_{in} O_m} / I_{\mathcal{E}_{in} O_m}^{\Pi})^{1/m}}{[\mathcal{E}_i]^{n/m} \cdot (1 - I_{\mathcal{E}_i} / I_{\mathcal{E}_i}^{\Pi})^{n/m}}$$

$$b_{Cr} = \frac{(Cr_2O_3)}{K_3^3 \cdot x^3 \cdot [Cr]^2}, \quad b_{Al} = \frac{(Al_2O_3)}{K_4^3 \cdot x^3 \cdot [Al]^2}, \quad b_S = \frac{(S)}{K_7^3 \cdot x^3 \cdot [S]^2}.$$

При определении предельных диффузионных потоков компонентов на границе металл-шлак приняли $\beta = 1,2$ [52] - конвективная постоянная, одинаковая для всех реагентов, $c^{-1/2}$; коэффициенты диффузии компонентов в расплаве, m^2/c , приняты согласно [53, 67]: $[C]=5,4 \cdot 10^5$, $[O]=12,2 \cdot 10^5$, $[Cr]=3,3 \cdot 10^5$, $[Al]=1,55 \cdot 10^5$, $[Si]=2,5 \cdot 10^5$, $[Ti]=8 \cdot 10^5$, $[Y]=1 \cdot 10^5$. Состав шлака принят согласно [67], мас. %: $(FeO)=5$; $(Cr_2O_3)=5$; $(Al_2O_3)=20-70$; $(SiO_2)=10$; $(TiO_2)=10$; $(Y_2O_3)=0-50$. Коэффициенты диффузии компонентов шлака $(FeO)=1 \cdot 10^{-5}$ $(SiO_2)=1 \cdot 10^{-6}$ [68], для $(Cr_2O_3)=2 \cdot 10^{-4}$ [69], $(Al_2O_3)=2 \cdot 10^{-3}$ [70], $(TiO_2)=3 \cdot 10^{-3}$ [71], $(Y_2O_3)=1 \cdot 10^{-6}$ [68].

Вязкость шлака рассчитывали с помощью программы SLAG по теории системы неполяризованных ионных радиусов (СНИР), которая связывает влияние электронного строения со свойствами веществ [72]. Химическая индивидуальность и реакционная способность оксидных расплавов, а также их свойства, такие как вязкость, в ней выражается через сочетание интегральных модельных параметров, основными из которых являются химический эквивалент Δe , показатель стехиометрии структуры ρ , среднее межъядерное расстояние d , угловой коэффициент $\text{tg} \alpha$ [73]:

$$\lg \eta = -A + B \cdot d + C \cdot \Delta e - D \cdot \text{tg} \alpha - E \cdot \rho + F \cdot (1000/T) \quad (2.14)$$

В теории СНИР оксидный состав рассматривается как многокомпонентная единая химическая система, структура которой представляет непрерывный анионный каркас, часть междоузлий которого заполняется катионами (катионная подрешётка). Предполагается наличие электроотрицательности соединения, а характеристика межатомного

взаимодействия рассматривается в терминах эффективных ионных радиусов и зарядов.

Описание многокомпонентного сложного соединения осуществляется с использованием уравнений системы неполяризованных ионных радиусов [72,73]:

$$Ru_K + Ru_A = d_{K-A} \quad (2.15)$$

$$\lg Ru_K = \lg Ru_K^0 - Z_{K(K-A)} \operatorname{tg} \alpha_K \quad (2.16)$$

$$\lg Ru_A = \lg Ru_A^0 - Z_{A(K-A)} \operatorname{tg} \alpha_A \quad (2.17)$$

$$Z_{K(K-A)} = Z_{\min,K} + \Delta e / 2 \quad (2.18)$$

$$Z_{A(K-A)} = Z_{\min,A} + \Delta e / 2 \quad (2.19)$$

$$Z_{K(K-A)} + Z_{A(K-A)} = \Delta e \quad (2.20)$$

где Ru_K и Ru_A - эффективные неполяризованные радиусы катионов и анионов, определяющие межъядерное расстояние d_{K-A} в связи катион-анион; Ru_K^0 и Ru_A^0 - неполяризованные радиусы атомов в невозбуждённом состоянии; $\operatorname{tg} \alpha_K$ и $\operatorname{tg} \alpha_A$ - параметры, характеризующие химическую индивидуальность элементов и представляющие собой изменение плотности состояния у поверхности Ферми; $Z_{K(K-A)}$ и $Z_{A(K-A)}$ - заряды соответствующих ионов в связи К-А; $Z_{\min,K} = Z_{\min,A}$ определяют известные заряды в случае взаимодействия между сферическими ионами. Величины Ru_K^0 , Ru_A^0 , $\operatorname{tg} \alpha_K$, $\operatorname{tg} \alpha_A$ для отдельных элементов табулированы в [73].

Совместно с уравнениями (2.15) - (2.20) рассматриваются уравнения, характеризующие условия стабильности катионной и анионной подрешёток структуры соединения

$$Z_{K(K-A)} - Z_{K(K-K)} = \frac{Ru_A / Ru_K - 0,530}{15,45(\operatorname{tg} \alpha_K)^{1,5075}} + 0,51 \quad (2.21)$$

$$Z_{A(K-A)} - Z_{A(A-A)} = \frac{Ru_K / Ru_A - 0,485}{6,067 \operatorname{tg} \alpha_A - 0,1927} + 0,275 \quad (2.22)$$

где $Z_{K(K-K)}$ и $Z_{A(A-A)}$ - заряды ионов, соответственно в связях К-К и А-А.

При решении уравнений (2.15) - (2.20) оксидный состав приводится к каноническому виду K_rA (в случае наличия в соединении только окислов имеем K_rO), где r - показатель стехиометрии многокомпонентного соединения типа $(Si_{x_1}, \dots, Fe_{x_n})O$; $x_i, i=1, n$ атомная доля i -го катиона в соединении K_rO ;

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad n - \text{число катионов в соединении.}$$

В качестве характеристик электронной структуры оксидного состава, как многокомпонентного соединения, предлагается использовать интегральные показатели, представляющие собой средневзвешенные по соотношениям полного химического состава значения Δe , $tg\alpha$:

$$\Delta e = \Delta e_{Si-O}x_1 + \dots + \Delta e_{Fe-O}x_n$$

$$tg\alpha = tg\alpha_{Si}x_1 + \dots + tg\alpha_{Fe}x_n$$

а также значение межъядерного расстояния d в связи К-А. Показатель $tg\alpha$ при этом характеризует индивидуальности катионной подрешётки, Δe обычно выполняет функции химического эквивалента системы.

Наряду с Δe , $tg\alpha$, d полезным оказывается использование: показателя стехиометрии ρ , представляющего собой отношение числа атомов катионов к количеству атомов анионов в 100 г вещества; молекулярного веса M вещества, приведённого к канонической формуле K_rA ; числа N_O грамм-атом кислорода в 100 г вещества K_rA .

Ключевые этапы решения задачи в рамках системы (2.15) - (2.20) с учётом условий стабильности (2.21, 2.22):

1. Пересчёт весовых соотношений компонентов системы в их атомные доли при приведении соединения к каноническому виду K_rA ;

2. Нахождение d_{\min} и Z_{\min} для каждого из возможных соединений в связи К-А, К-К, А-А, где, как уже отмечалось ранее, К - катион (Fe, Si...), А - анион (O, S...);

3. Определение Ru , Z , Δe и, соответствующих исходным значениям параметров системы;

4. Корректировка решения с удовлетворением условиям уравнений стабильности (2.21, 2.22).

Использование модельных параметров электронной структуры шлаков заданного состава позволило спрогнозировать их физико-химические свойства, Таблица 2.2.

Так вязкость шлака образующегося при металлизации ПП Х15Ю5СТ и ПП Х15Ю5СТ2И в 20,3 и 1,56 раза выше, чем у шлака, образующегося при металлизации СП Св-08Г2С мас. %: (FeO) = 4, (MnO) = 45, (SiO₂) = 51 [38]. Сравнение с данными по вязкости высокомарганцовистых сварочных шлаков [74] показывает, что погрешность расчетов указанных свойств шлака по теории СНИР составляет не более 5%.

Таблица 2.2

Физико-химические свойства шлаков, рассчитанные по теории СНИР

Шлак	Δe	ρ	d	$tg\alpha$	Вязкость, Па·с*
ПП Х15Ю5СТ	-3,881	0,623	3,474	0,126	0,295
ПП Х15Ю5СТ2И	-4,809	0,630	4,212	0,099	0,226
СП Св-08Г2С	-5,488	0,642	3,699	0,086	0,145

*При температуре 1500 К

После определения x из уравнения (2.13) и, соответственно, диффузионных потоков на границе металл - шлак (для FeO - I_{FeO} , для компонентов - I_{O_i}) рассчитывали содержание оксидов и элементов в капле после процессов на шаге во фронтальной части, при различных значениях доли поверхности, свободной от шлака $L=0,2-0,5$.

Общее количество кислорода m_o , поступившего в каплю i -ой фракции, определяли как сумму кислорода, растворенного в жидком металле и находящегося в шлаке:

$$m_O = m_{Me} \frac{[O]}{100} + m_{iu} \left(\frac{(FeO)M_o}{100M_{FeO}} + \frac{(Cr_2O_3)M_o}{100M_{Cr_2O_3}} + \frac{(Al_2O_3)M_o}{100M_{Al_2O_3}} + \frac{(SiO_2)M_o}{100M_{SiO_2}} + \frac{(TiO_2)M_o}{100M_{TiO_2}} + \frac{(Y_2O_3)M_o}{100M_{Y_2O_3}} \right) \quad (2.23)$$

Степень окисления частиц в данной фракции r_i составит:

$$r_i = (m_o \cdot 100)(m_{Me} + m_{iu})^{-1} \quad (2.24)$$

Общая степень окисления R суммировали согласно распределению капель по массовой доле:

$$R = \left(\sum (r_i \cdot dm_i) \right) \cdot 100, \quad (2.25)$$

Распределение частиц по фракциям и массовым долям принято согласно результатам гранулометрического анализа [52].

Оценка достоверности результатов моделирования [61], прил. А, производилась путем измерения содержания кислорода в ДМ-покрытиях из ПП методом восстановительного плавления в токе инертного газа с помощью анализатора ON-900*. Проведенные измерения показали, что погрешность расчета по модели [61] составляет не более 16%. При сравнении опытных и расчетных данных, Таблица 2.3, видно, что в случае АДМ исследуемых ПП расчетные значения попадают в интервал опытных данных для доли поверхности капли, свободной от шлака $L = 0,2-0,3$.

Таблица 2.3

Сравнение расчетных и опытных данных по степени окисления покрытий для разной доли поверхности капли, свободной от шлака

Степень окисления R , %*	ПП X15Ю5СТ	ПП X15Ю5СТ2И
Расчетные данные при $L = 0,2-0,3$	2,42-3,22	2,00-2,65
Расчетные данные при $L = 0,4-0,5$	4,13-5,07	3,39-4,15
Опытные данные	2,70	2,23

*При давлении пропана 0,40 МПа и мощности дуги 8 кВт

* Исследования выполнены совместно с Орловым Ю.И. в испытательном центре «Ставантест», ОАО «Уральский институт металлов»

Вероятно, указанный эффект обусловлен введением в шихту ПП компонентов, увеличивающих вязкость шлака, таких как алюминий. Доля L постоянно меняется в зависимости от изменения скорости, температуры частиц по дистанции, их возможного вращения. Если сравнивать полученные результаты с данными для низкоуглеродистой стали [52], то видно, что L меняется также в зависимости от химического состава распыляемого материала. Далее в расчетах принято, что показатель $L = 0,25$, как наиболее достоверно отражающий происходящие физические процессы.

Так, погрешность расчетов для проволоки ПП Х15Ю5СТ при $L = 0,2-0,3$ составляет 10,37 и 16,15%, а при $L = 0,4-0,5$ - 34,62% и 46,75%. Погрешность расчетов для проволоки ПП Х15Ю5СТ2И при $L = 0,2-0,3$ составляет 10,31 и 15,85%, а при $L = 0,4-0,5$ - 34,22% и 46,27%

2.2 Построение нейросетевой модели

В качестве инструмента обработки данных, получаемых в результате расчета степени окисления покрытий по модели [61], было использовано нейросетевое моделирование, позволяющее произвести согласование технологических параметров процесса напыления и материала для нанесения покрытий с требуемыми свойствами, на основе идентификации нелинейных зависимостей между указанными параметрами.

Структурная схема нейросетевой модели представлена на Рисунке 2.1. Входные параметры модели (входы нейронной сети, независимые переменные) были разделены на две группы: параметры напыления и параметры напыляемого материала. Параметры напыления включали мощность N , кВт; давление пропана $P_{C_3H_8}$, МПа в случае АДМ, (при ДМ давление пропана принято равным нулю, учитывается только давление воздуха). Параметры напыляемого материала включали тип проволоки, СП или ПП; содержание легирующих элементов в проволоке, в мас. %. Выходные параметры модели (выходы нейронной сети, зависимые переменные) - это параметры покрытия: содержание легирующих элементов в покрытии, в мас. % и степень его окисления R , %. Они получены в результате расчетов по модели, см. раздел 2.1, и приведены в прил. А

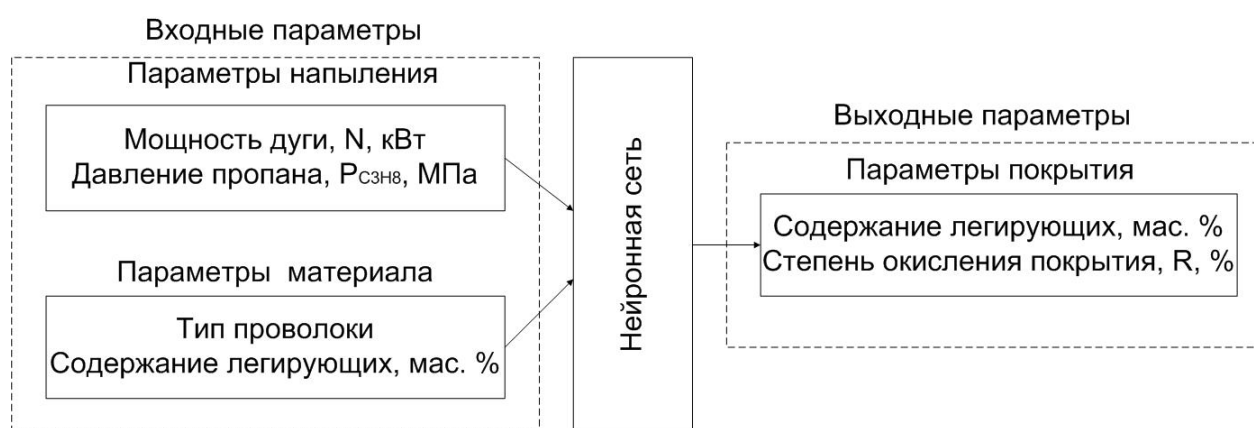


Рисунок 2.1. Структурная схема нейросетевой модели

Выбранные входные параметры модели в наибольшей степени влияют на скорости и температуры в двухфазном потоке, интенсивность поступления газов в металл капель по дистанции напыления при ДМ как обосновано в [38], и, соответственно, на выходные параметры модели, определяющие эксплуатационные характеристики антикоррозионных покрытий, такие как жаростойкость.

В качестве фиксированных параметров напыления приняты рабочая дистанция 100 мм, скорость перемещения пистолета относительно напыляемой поверхности 0,1 м/с и толщина антикоррозионных покрытий 400 мкм по условию обеспечения их адгезионной прочности и газонепроницаемости [38]. Так при ДМ покрытий при расстояниях от среза сопла до подложки менее 100 мм происходит перегрев поверхности и покрытия, что вызывает формирование остаточных напряжений, а при дистанциях более 100 мм уменьшается энтальпия частиц, в обоих случаях наблюдается снижение адгезионной прочности покрытия. Скорость перемещения пистолета выбирали по условию исключения перегрева покрытия в процессе его напыления. При толщине менее 400 мкм ДМ-покрытия газопроницаемы вследствие их пористости. Толщина ДМ-покрытий более 400 мкм приводит к росту остаточных напряжений и формированию новых каналов для газовых потоков за счет появления микротрещин.

В качестве фиксированных параметров напыляемого материала приняты содержание хрома и алюминия 15,5 и 5,5 мас.% в СП, 17,5 и 6,0 мас.% в ПП для выявления влияния кремния, титана и иттрия на свойства покрытий, а также их диаметр 2 мм. Дополнительное легирование хромом вплоть до 65 мас.% и алюминием вплоть до 10 мас.% нерационально, поскольку не приводит к увеличению жаростойкости фехралей и способствует повышению их хрупкости после нагрева и охлаждения вследствие выделения сигма-фазы [17]. Диаметр, толщина оболочки ПП (2 мм и 0,5 мм соответственно) выбраны при расчете тепловых полей на ее торце.

Интервал изменения входных (независимых) переменных соответствует типовому процессу ДМ [38]. Входные переменные до построения нейросетевой модели были подвергнуты процедуре нормализации по методу минимакса средствами программного пакета STATISTICA 6.1 [47].

Для обучения нейронной сети множество исходных данных случайным образом разбивалось на обучающее, контрольное и тестовое подмножества (Training, Selection, Test Set), при этом размеры подмножеств составляли 60, 30 и 10% от исходного множества согласно рекомендациям [46, 47]. На обучающем подмножестве происходило непосредственно обучение сетей. На контрольном подмножестве оценивалась ошибка сетей. На тестовом подмножестве производилось сравнение альтернативных сетей.

Процесс обучения проводили для различных возможных моделей нейронных сетей: MLP, LNN, RBF, GRNN. Обучение многослойных перцептронов MLP производилось методом обратного распространения. Перед обучением задавались случайные равномерные значения весов нейронов, с параметрами распределения для минимума 0, для максимума 1. При обучении постоянная момента принималась равной $\alpha=0,5$, а параметр скорости обучения - равным $\eta=0,1$. Обучение заканчивалось, если контрольная ошибка не изменялась более чем на 0,01% за 100 итераций, в противном случае оно продолжалось [46, 47]. Обучение альтернативных HCM - линейной LNN, радиальной базисной RBF и обобщенно-регрессионной GRNN - производилось по алгоритмам [46, 47].

Обученные нейронные сети описывались основными показателями - тип сети (Profile), производительность сети на обучающем, контрольном, тестовом подмножестве (Train, Select, Test Performance) и ошибка на соответствующих подмножествах (Train, Select, Test Error), Таблица 2.4. Выбор нейросетевой модели осуществляли по критерию наименьшей ошибки сети на контрольной выборке.

Выбранная нейронная сеть - трехслойный перцептрон с 12-ю нейронами на первом скрытом слое, Рисунок 2.2.

Под производительностью сети в задаче регрессии понимается отношение стандартного отклонения ошибок сети к стандартному отклонению исходных данных (Standart Deviation, S.D. Ratio). Для перцептрона данное отношение меньше единицы, что говорит о высоком качестве регрессионной модели [51], причем разброс значений производительности на каждом из подмножеств минимален, Таблица 2.4. Ошибка сети также мала на всех трех подмножествах, что свидетельствует о высоком качестве работы сети при решении задачи регрессии.

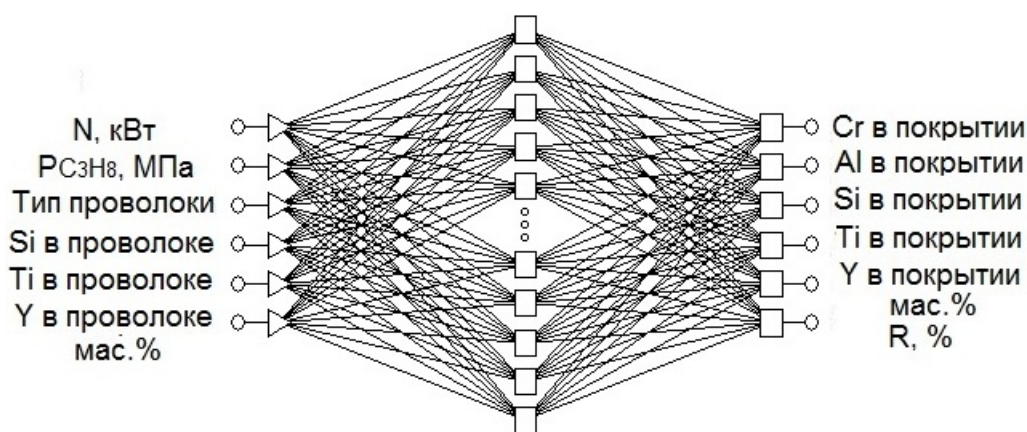


Рисунок 2.2. Описание взаимосвязей входных и выходных параметров с помощью нейронной сети

Достижение цели обучения подтверждается описательными статистиками работы перцептрона, Таблица 2.5. Для содержания легирующих элементов (Data Mean) значение среднего ошибки (Error Mean) близко к нулю, а стандартное отклонение ошибки прогноза (Error S.D.) меньше стандартного отклонения обучающих данных (Data S.D.), таким образом, сеть работает лучше, чем простая оценка по среднему. Отношение стандартного отклонения ошибки прогноза к стандартному отклонению обучающих данных меньше единицы, что демонстрирует высокую производительность нейронной сети при решении задачи регрессии [80].

Таблица 2.4

Характеристики построенных нейронных сетей

Profile	Train Performance	Select Performance	Test Performance	Train Error	Select Error	Test Error
MLP 6-12-6	0,331	0,246	0,220	0,077	0,106	0,128
LNN 6-6-6	0,920	0,357	0,245	0,231	0,267	0,335
RBF 6-6-6	0,285	0,689	0,177	0,654	0,606	0,831
GRNN 6-12-7-6	0,112	1,035	1,004	0,270	0,841	0,808

Таблица 2.5

Описательные статистики работы выбранной нейронной сети

Статистика / переменная	Cr	Al	Si	Ti	Y	R
Data Mean	9,746	1,896	0,364	0,262	0,118	4,961
Data S.D.	5,122	1,227	0,349	0,298	0,192	2,792
Error Mean	0,164	0,013	0,003	0,0001	0,003	0,081
Error S.D.	2,057	0,368	0,087	0,055	0,051	0,684
S.D. Ratio	0,402	0,300	0,250	0,186	0,265	0,245

2.3 Анализ влияния режимов дуговой металлизации и состава проволок на степень окисления покрытий и их оптимизация

Построенная нейронная сеть использовалась для оценки степени окисления покрытия и содержания в нем легирующих элементов при напылении в зависимости от технологических параметров металлизации и параметров напыляемой проволоки.

Отклики нейронной сети показывают, что для СП с переходом от ДМ к АДМ происходит снижение степени окисления покрытия, Рисунок 2.3. Расчеты для СП типа Fe-Cr-Al подтверждают данные для низкоуглеродистых проволок, согласно которым основное поступление кислорода при ДМ, 85-95 %, происходит в зоне горения дуги, что обусловлено высокими значениями коэффициента массопереноса в газе и металле и большой удельной поверхностью металла [38]. В случае использования в качестве транспортирующего газа при АДМ продуктов сгорания пропано-воздушной смеси достигается снижение парциального давления кислорода в зоне горения дуги с 0,21 до 0,035 МПа, т.е. в 6 раз и создается восстановительная атмосфера, препятствующая насыщению расплавленного металла кислородом.

Согласно откликам нейронной сети при АДМ СП с увеличением мощности дуги происходит увеличение степени окисления покрытия, Рисунок 2.3. С увеличением мощности дуги возрастает удельная энергия, расходуемая на плавление, перегрев и испарение металла СП [37]. Это приводит к повышению температуры расплавленного металла [64, 65], увеличению растворимости в нем кислорода и, соответственно, степени окисления металлизационного покрытия. Так, при повышении температуры с 2500 до 2900 К предел растворимости кислорода в жидком железе возрастает с 1,61 до 3,59 мас.% [38] по логарифмической зависимости (1.20).

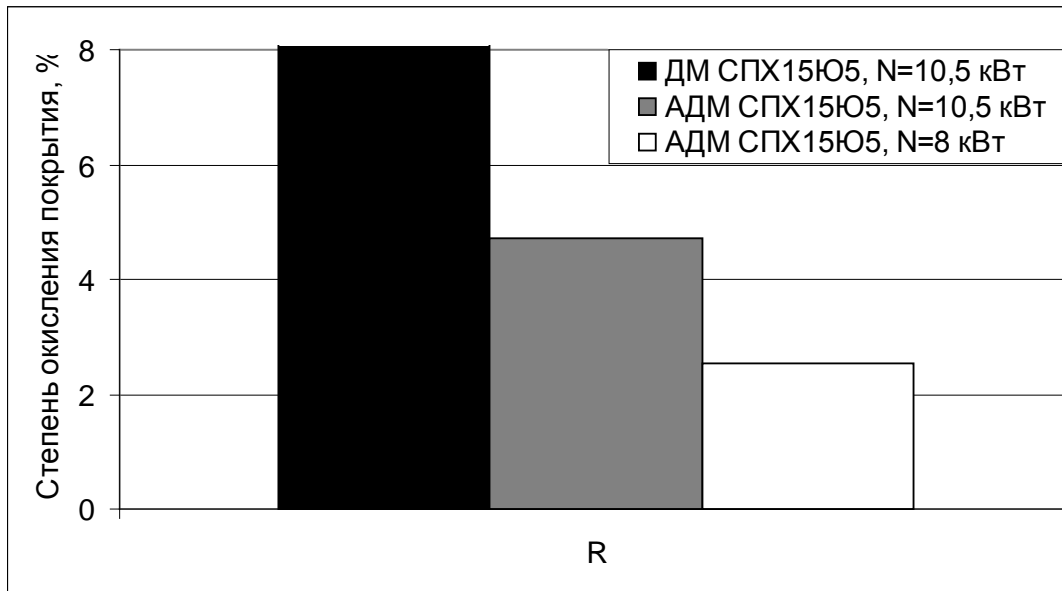


Рисунок 2.3. Степень окисления покрытий из сплошной проволоки

Отклики нейронной сети показывают, что для АДМ ПП с увеличением мощности дуги происходит увеличение степени окисления покрытия, Рисунок 2.4. Увеличение мощности дуги, в случае ПП с высоким коэффициентом заполнения, приводит к повышению скорости плавления электро- и теплопроводной оболочки, в результате чего шихта проволоки подвергается действию высокоскоростного газового потока и выдувается в нерасплавленном виде из зоны горения дуги, что согласуется с данными сторонних исследований [56]. Неполное расплавление шихты приводит к увеличению степени окисления металлизационного покрытия за счет неполного протекания реакций раскисления.

Кроме того, при АДМ ПП X15Ю5СТ и СПХ15Ю5 схожей системы легирования на одинаковых режимах степень окисления покрытия ниже на 4,35...11,68% в зависимости от мощности дуги в случае использования ПП, Рисунок 2.3 и Рисунок 2.4, что обусловлено меньшей температурой металла на ее торце, что согласуется с данными сторонних исследований [57, 58].

Отклики нейронной сети показывают, что при АДМ ПП с иттрием по сравнению с АДМ ПП без иттрия на одинаковых режимах напыления

происходит снижение степени окисления покрытия, Рисунок 2.4. Высокое сродство иттрия к кислороду приводит к уменьшению растворимости последнего в расплавленном металле и к снижению степени окисления металлизационного покрытия. Так свободная энергия образования оксидов легирующих элементов имеет следующие значения в порядке убывания сродства к кислороду, кДж/моль: Y_2O_3 - 1300; Al_2O_3 - 1120; TiO_2 - 910; SiO_2 - 850 [75]. Согласно данным [76] равновесное с иттрием содержание кислорода при раскислении железа для температуры 1600 °С составляет $10 \cdot 10^{-6}$ мас. %, при этом концентрация иттрия составляет 0,25 мас. %. Для сравнения в этих же условиях при раскислении железа алюминием равновесное содержание кислорода составляет $3 \cdot 10^{-4}$ мас. % при концентрации алюминия 0,38 мас. %.

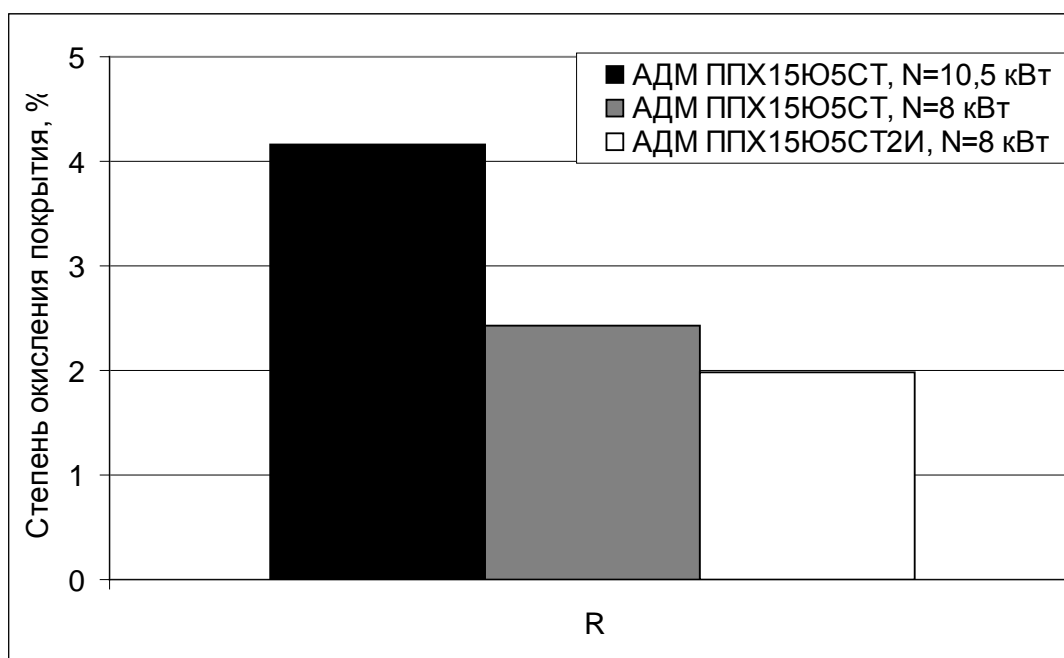


Рисунок 2.4. Степень окисления покрытий из порошковых проволок

Количественные различия в параметрах АДМ-покрытия из разработанной ПП Х15Ю5СТ2И и стандартной СП Х15Ю5 проявляются при оценке содержания в нем легирующих элементов, таких как хром и алюминий, обуславливающих жаростойкость металлизационных покрытий. При АДМ ПП Х15Ю5СТ2И содержание хрома и алюминия в покрытии выше по сравнению с

АДМ СП Х15Ю5 на 35 и 31% соответственно при минимальной мощности дуги, Рисунок 2.5. Также удастся сохранить на высоком уровне содержание таких легирующих элементов как кремний и титан, способствующих снижению интенсивности протекания процессов локальной коррозии, диффузии кислорода и азота в подокалинные слои при нагреве покрытий [16-18], что обеспечивает, в конечном счете, повышение жаростойкости покрытий. При АДМ ПП Х15Ю5СТ2И содержание кремния и титана в покрытии выше по сравнению с АДМ СП Х15Ю5 на 62 и 85% при минимальной мощности дуги, Рисунок 2.6. Это обусловлено тем, что в СП Х15Ю5 мало исходное содержание кремния и титана - не более 0,6 мас. %, в результате чего их содержание в металлизационном покрытии не превышает 0,4 мас. %. В покрытии, напыленном при АДМ ПП с иттрием обеспечивается его необходимое содержание для повышения прочности сцепления оксидной пленки Al_2O_3 с основным металлом в процессе циклических нагревов (теплосмен) [19, 20].

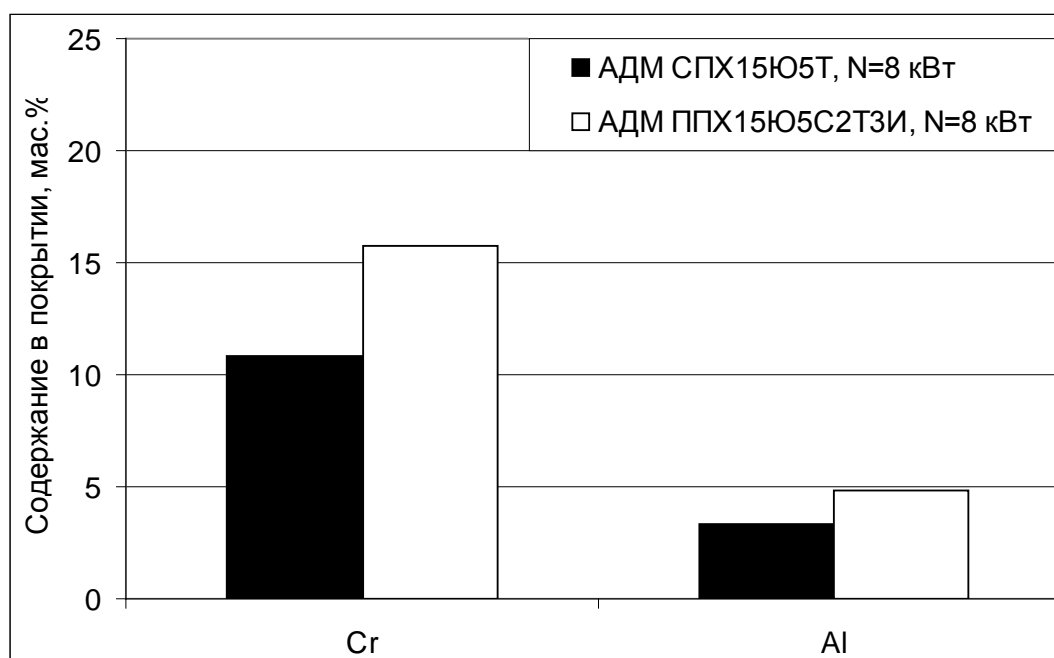


Рис. 2.5. Содержание хрома и алюминия в покрытиях из сплошной и порошковой проволоки

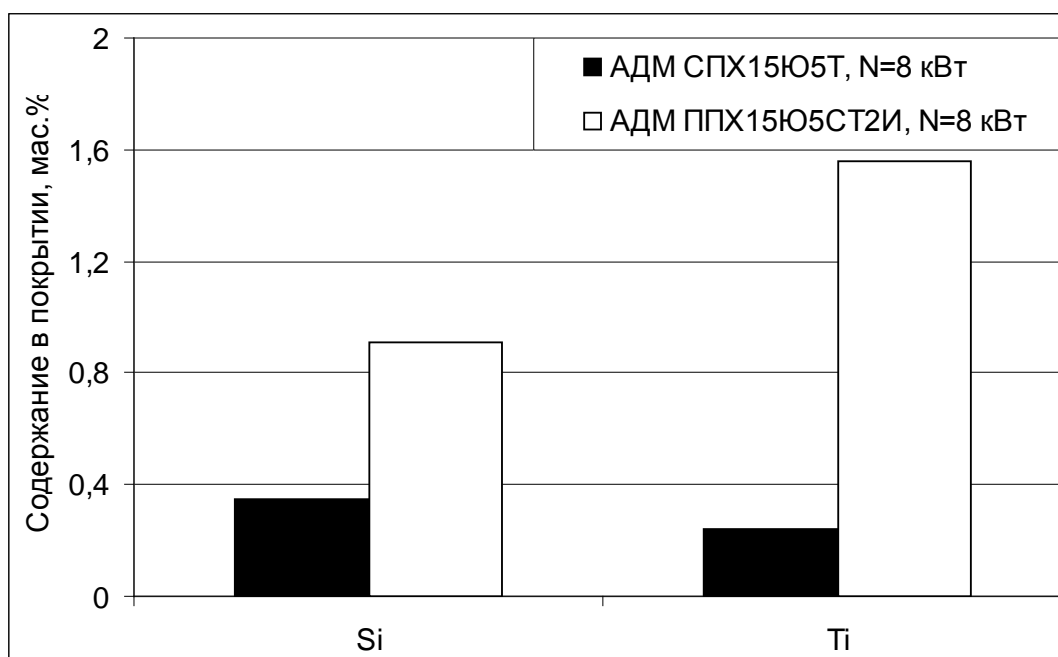


Рис. 2.6. Содержание кремния и титана в покрытиях из сплошной и порошковой проволоки

Данные нейросетевого моделирования помогли определить технологические параметры процесса металлизации и выбрать систему легирования проволоки, что необходимо для получения металлизационного покрытия требуемого состава с учетом выгорания легирующих элементов.

Нейросетевая модель использовалась для оптимизации режимов АДМ и системы легирования ПП методом симплекс поиска (Недлера-Мида) по критерию минимального окисления покрытия в процессе его напыления. Указанный критерий оптимизации характеризует запас неокисленных легирующих элементов жаростойкого покрытия, способных к формированию защитных оксидных пленок. Коэффициент отражения для симплекса принимался равным $\alpha = 1$, сжатия $\beta = 0,5$, редукции $\gamma = 2$ согласно рекомендациям [59, 60]. Поиск заканчивался, если среднеквадратичная величина разности значений функции в вершинах симплекса и в его центре тяжести не изменялось более чем на 0,01% за 100 итераций [59, 60], в противном случае поиск продолжался.

По результатам симплекс поиска степень окисления покрытия R принимает минимальное (оптимизированное) значение равное 2,10 при режимах АДМ и системе легирования ПП приведенных в Таблице 2.5. При этом содержание хрома, алюминия, кремния, титана и иттрия, при котором будет обеспечено минимальное выгорание легирующих элементов и окисление ДМ-покрытия составит соответственно 17,50; 6,00; 1,37; 2,73; 0,53 мас.%. Из приведённых в Таблице 2.5 результатов расчетов можно также получить значения коэффициентов перехода элементов из исходного материала в покрытие, которые необходимы для разработки технологии изготовления ПП. Соответствующие значения приведены в главе 4.

Таблица 2.5

Результаты оптимизации методом симплекс поиска

Входные параметры		
Мощность дуги N , кВт*		7,5
Давление пропана P_{C3H8} , МПа**		0,41
Тип проволоки		ПП
Содержание легирующих элементов в проволоке, мас. %	Si	1,37
	Ti	2,73
	Y	0,53
Выходные параметры		
Содержание легирующих элементов в покрытии, мас. %	Cr	16,54
	Al	5,04
	Si	0,96
	Ti	1,68
	Y	0,31
Степень окисления покрытия R , %		2,10

* Ток - 250 А, напряжение - 30 В, **давление воздуха 0,42 МПа

Полученные результаты оптимизации согласуются с данными работы [43], в которой указывается, что с увеличением тока дуги и давления распыляющего газа (воздуха) при ДМ СП системы легирования типа Ni-Cr-Ti происходит снижение содержания легирующих в покрытии, при увеличении его степени окисления и одновременном снижении пористости. Разнонаправленное изменение свойств получаемого покрытия при оптимизации режимов металлизации приводит к значительной разнице в его коррозионной стойкости в воздухе и золотых отложениях [44]. Поэтому необходимо дополнительно исследовать зависимость физико-механических и служебных свойств ДМ-покрытий от степени их окисления.

Адекватность применения разработанной НСМ для области прогнозирования степени окисления и содержания легирующих элементов в АДМ-покрытиях из ПП оценивали с помощью элементного анализа покрытий, отделенных после металлизации на графитовые пластины 55x27x3 мм. Анализ выполняли с использованием фотоколориметра КФК-2, анализатора углерода АН-7529, атомно-адсорбционного спектрофотометра Квант-2А, анализатора кислорода ON-900. Содержание кислорода определяли методом восстановительного плавления в токе инертного газа. Определение содержания хрома и алюминия производили титриметрическим методом ГОСТ 12350 и ГОСТ 12357. Содержание кремния определяли гравиметрическим методом, ГОСТ 12346, а содержание титана - фотометрическим методом ГОСТ 12356. Концентрацию иттрия определяли путем атомно-эмиссионной спектроскопии*.

* Исследования выполнены совместно с Орловым Ю.И. в испытательном центре «Ставантест», ОАО «Уральский институт металлов» и Романовой Н.Б. в лаборатории аналитической химии Имет УрО РАН

Результаты элементного анализа покрытий приведены в Таблице 2.6. Сравнение приведенных данных с расчетными по НСМ процесса окисления проволок при их распылении дуговой металлизацией показывает, что погрешность расчета по содержанию кислорода и легирующих элементов в покрытии составляет не более 8%. Так для хрома погрешность составляет 4,23%, для алюминия - 7,54%, для кремния - 5,88%, для титана - 7,14%, для иттрия - 7,74%, а для кислорода - 4,11%. Полученные данные свидетельствуют о том, что разработанная НСМ адекватна в области прогнозирования степени окисления и состава АДМ-покрытий из ПП.

Таблица 2.6

Содержание легирующих элементов и кислорода
в АДМ-покрытии из ППХ15Ю5СТ2И

Содержание элементов, мас. %*	Cr	Al	Si	Ti	Y	O
Фактическое содержание в покрытии	15,84	4,66	1,02	1,80	0,29	2,19
Расчетное по НСМ после оптимизации	16,54	5,04	0,96	1,68	0,31	2,10

*При давлении пропана 0,41 МПа и мощности дуги 7,5 кВт

2.4 Выводы по главе

1. На основе разработанной нейросетевой модели решена как прямая задача - определен состав покрытия с учетом выгорания легирующих элементов, так и обратная - определена необходимая система легирования порошковых проволок и технологические параметры процесса дуговой металлизации, обеспечивающие минимальное окисление покрытия при напылении. Для характерных областей степени окисления и состава покрытий, нанесенных активированной дуговой металлизацией из порошковых проволок отклонение результатов расчетов по разработанной нейросетевой модели от экспериментальных данных не превышает 8 %

2. Результаты моделирования показывают, что применительно к металлизационным покрытиям из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, как сплошных, так и порошковых, происходит снижение степени окисления покрытия в 2,7 раза при уменьшении парциального давления кислорода на срезе сопла в 6 раз. Такое снижение последнего параметра можно получить при использовании активированной дуговой металлизации.

3. На основе анализа результатов расчета при моделировании распространения тепла на торце сплошной и порошковой проволок при металлизации предложено, что для сплошной и порошковой проволоки механизмы повышения степени окисления при росте мощности дуги различны. В случае сплошной проволоки происходит повышение температуры расплавленного металла и увеличение растворимости в нем кислорода, в то время как в случае порошковой - повышение скорости плавления оболочки и выдувание шихты в нерасплавленном виде из зоны горения дуги, что приводит к неполному протеканию реакций раскисления. Установлено, что для покрытий из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, нанесенных на одинаковых режимах степень окисления покрытия ниже, а содержание легирующих выше в

случае использования порошковой проволоки, что вероятно, обусловлено меньшей температурой металла на ее торце.

4. Обосновано, что критерием, отражающим максимальную жаростойкость покрытий, может быть минимальное окисление покрытия при напылении. По этому критерию оптимизирована система легирования порошковой проволоки типа Fe-Cr-Al-Si-Ti-Y.

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫХ ПРОВОЛОК

В главе исследовали зависимость структуры, физико-механических и служебных свойств покрытий из усовершенствованных на основе НСМ ПП от степени их окисления.

3.1. Материалы для исследования

Для исследования зависимости структуры, физико-механических и служебных свойств металлизационных покрытий от степени их окисления были изготовлены ПП, Таблица 3.1. Их химический состав соответствует оптимальному, полученному по расчетам согласно разработанной НСМ, см. главу 2

Таблица 3.1

Химический состав разработанных ПП

Марка проволоки	Содержание элементов, мас. %					
	Cr	Al	Si	Ti	Y	Fe
ППХ15Ю5СТ	17,5	6,0	1,0	1,0	-	осн.
ППХ15Ю5СТ2И	17,5	6,0	1,4	2,7	0,5	осн.

При напылении образцов покрытий применяли следующие материалы: сталь 20 ГОСТ 1050, сталь 12Х1МФ ГОСТ 2590, ацетон ГОСТ 2768, дробь стальную колотую марки ДСК 2,0 ГОСТ 11964, сжатый воздух 5 класса ГОСТ 17433.

Кроме того, при исследовании структуры, физико-механических и служебных свойств образцов покрытий применяли азотную кислоту (HNO₃) ГОСТ 4461-77, этиловый технический спирт (C₂H₅OH) ГОСТ 18300-87,

дистиллированную воду (H₂O) ГОСТ 6709, пасту ГОИ № 2 ТУ 6-18-36, алмазную пасту НОМ 60/40 ГОСТ 25593.

Подготовку поверхности образцов под напыление покрытий осуществляли в соответствии с ГОСТ 9.304. Образцы подвергали обезжириванию ацетоном, после чего продували сжатым воздухом. Работы по подготовке поверхности под напыление покрытия проводили при температуре воздуха не ниже плюс 5°C, с целью исключения конденсации влаги на образцах.

Струйно-абразивную обработку (САО) поверхности образцов перед напылением покрытия производили пистолетом инжекционного типа с диаметром сопла 8 мм при рабочем давлении сжатого воздуха 0,5-0,6 МПа и его расходе 174-216 м³/ час. В качестве абразива применяли стальную колотую дробь при ее расходе 0,05-1,2 кг/с. Угол наклона струи абразива к поверхности образца 90±10°. Расстояние от сопла до поверхности образца 100-150 мм. Шероховатость поверхности после САО допускали не ниже Ra 12,5, контролировали с помощью набора образцов шероховатости поверхности сравнения (ОШС) по стали - дробеструйная обработка (ДС) по ГОСТ 9378, степень очистки 1 по ГОСТ 9.402.

Покрытия толщиной 0,4 мм наносили не позднее 2 часов после САО с помощью аппарата активированной дуговой металлизации АДМ-10. Покрытия наносили на оптимизированных по НСМ режимах: мощность дуги 7,5 кВт (ток - 250 А, напряжение - 30 В), дистанция напыления - 100 мм, давление воздуха и пропана, соответственно 0,42 и 0,41 МПа, скорость перемещения пистолета относительно напыляемой поверхности 0,1 м/с. При напылении не допускали нагрев образцов свыше 80 °С, что контролировали контактным термометром ТК-3 по АС01.00.000.00.ТУ.

3.2. Методы исследования

Для исследования структуры, фазового состава и выполнения микрохимического анализа использовали образцы покрытий, напыленные на пластины 20x20x1,5мм из стали 20. Из указанных образцов готовили поперечные металлографические шлифы с использованием пасты ГОИ № 2 и алмазной пасты НОМ 60/40 на полировальном станке Laborol. Для травления шлифов использовали трехпроцентный раствор азотной кислоты в спирте.

Фазовый состав покрытий определяли на рентгеновском дифрактометре SHIMADZU XRD-7000 в Cr-K_α излучении. Структуру и микрохимический состав покрытий изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA II XMU с волнодисперсионным INCA Wave 700 и энергодисперсионным INCA Energy 450XT микроанализаторами*.

Открытую пористость определяли на образцах покрытий, напыленных на пластины 20x20x1,5мм из стали 20 методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 9.304, результаты усредняли по трем образцам. Для определения открытой пористости образцы взвешивали на воздухе на электронных аналитических весах Adventurer RV153, затем вакуумировали до разрежения 10^{-1} - 10^{-2} мм.рт.ст. и пропитывали дистиллированной водой в течение 30 мин. Пропитанные образцы взвешивали в воде и на воздухе. При взвешивании в воде образцы подвешивали на нити, масса которой учитывалась при проведении расчетов. С пропитанных образцов перед взвешиванием на воздухе фильтровальной бумагой удаляли излишки влаги. Ошибку, обусловленную испарением с поверхности образца, исключали двукратным взвешиванием через интервал времени 15-30 с и экстраполяцией на массу мокрого образца.

* Исследования выполнены совместно с Макаровым А.В. в лаборатории конструкционного материаловедения ФБГУН ИМАШ УрО РАН

Открытую пористость покрытия в процентах вычисляли по формуле:

$$P_{откр} = \frac{(m_2 - m)\gamma_0}{(m_2 - m_1)\gamma_0 - m_0\gamma_{H_2O}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где m_0 - масса образца без покрытия, г; m - масса сухого образца с покрытием на воздухе, г; m_1 - масса пропитанного образца с покрытием в воде, г; m_2 - масса пропитанного образца с покрытием на воздухе г; γ_0 - плотность материала основы, г/см³; γ_{H_2O} - плотность воды, г/см³*

Для сравнения пористость покрытий определяли металлографическим методом на поперечных шлифах с помощью промышленного программно-аппаратного комплекса «SIAMS 700» - на базе управляющей программы SIAMS Photolab с оценкой распределения пор покрытия по размерам, площади и объему: n - численная доля пор, A - доля по площади, V - доля по объему. Объём поры вычисляли как $V = \pi D^3 / 6$ $D = \sqrt{4A / \pi}$ - диаметр круга, эквивалентного поре по площади A , результаты определения пористости усредняли для пяти полей зрения в соответствии с ASTM E2109 - 01.

Адгезионную прочность покрытий определяли по методике конического штифта, Рисунок 3.1 [77] с помощью машины Instron 3382, результаты усредняли по трем образцам**. Разработанная методика изучения свойств покрытий была применена в том числе при исследовании баббитовых покрытий [78].

*Исследования выполнены совместно с Субачевым Ю.В. в лаборатории технической диагностики ФБГУН ИМАШ УрО РАН

** Исследования выполнены совместно с Хотинным В.А. в Центре коллективного пользования уникальным оборудованием УрФУ

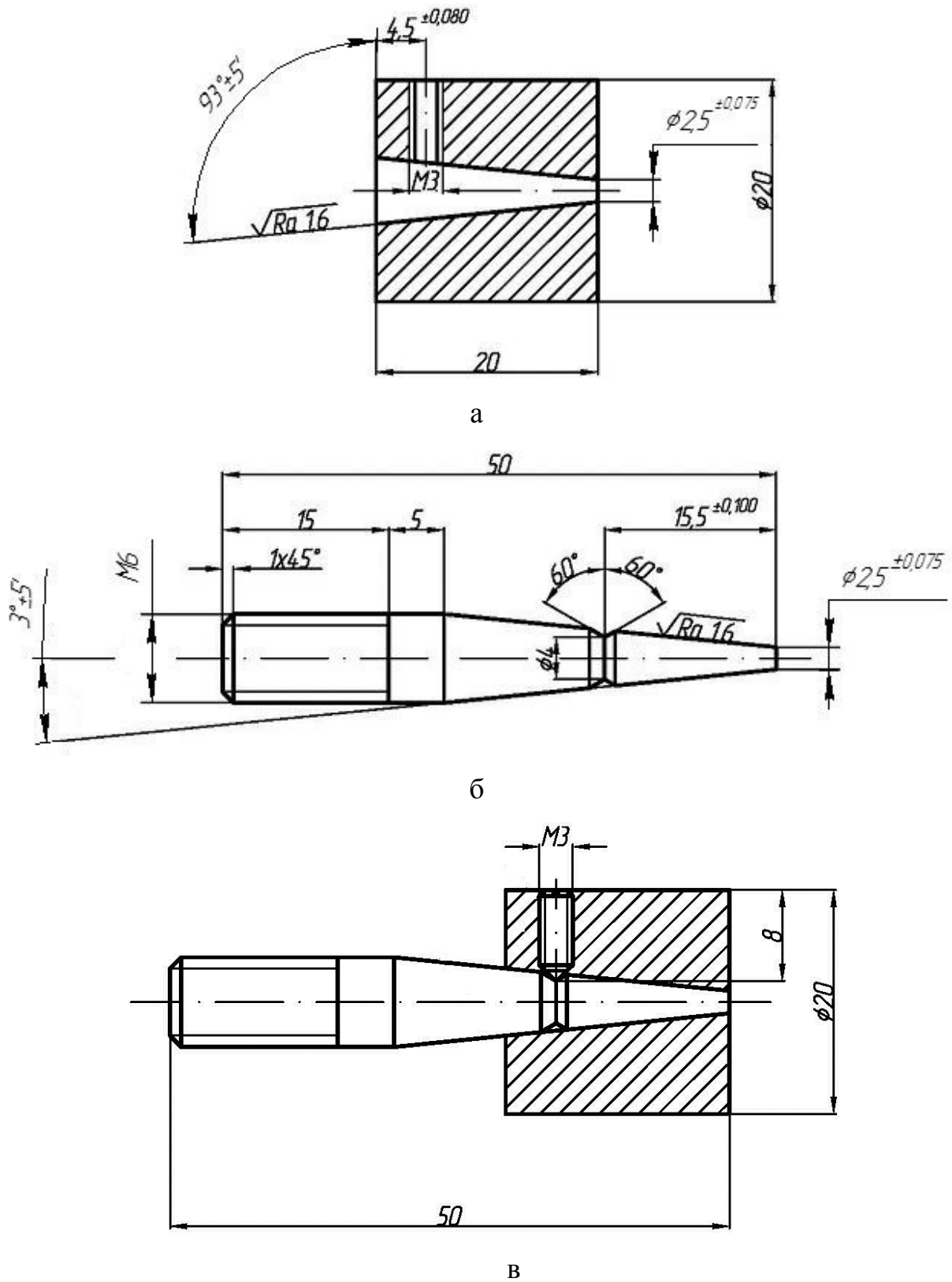


Рисунок 3.1. Образец для определения адгезионной прочности:
а - шайба; б - штифт; в - образец в сборе

Жаростойкость образцов покрытий определяли согласно ГОСТ 9.312. Для этого на пластины $30 \times 20 \times 3 \pm 0,1$ мм из стали 12Х1МФ наносили гальваническое никелевое покрытие толщиной 10 мкм. Никель удалялся САО со стороны пластины 30×20 мм (что подтверждалось результатами энергодисперсионного анализа), на которую затем наносили ДМ-покрытие. Образцы с ДМ-покрытием и без него выдерживали в течение 100 ч в печи ПВК-1,4-25 на воздухе при температуре 700 °С. Через 100 часов выдержки в печи проводили осмотр внешнего вида образцов и определяли изменение их массы. Жаростойкость образцов покрытий характеризовали как величину обратную удельному изменению их массы в результате выдержки*.

* Исследования выполнены совместно с Филипповым М.А. на кафедре Metallovedeniya ИММТ УрФУ

3.3 Результаты исследования и их анализ

Изучение структуры покрытий после напыления показало, что ламели в них разделены тонкими оксидными пленками, Рисунок 3.2. Толщина покрытий составляет 400-450 мкм, переходная к основе зона имеет толщину 2-2,5 мкм и развитое зигзагообразное строение с нерегулярными выступами и впадинами, что указывает на хорошее сцепление покрытия с подложкой. По структуре видно, что в покрытии полученном из ППХ15Ю5СТ2И меньше оксидов и пор.

Результаты определения фазового состава покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после напыления методом рентгеноструктурного анализа приведены на Рисунке 3.3. Из представленных на рисунке рентгенограмм следует, что единственной регистрируемой фазой обоих покрытий является твердый раствор на основе α -железа.

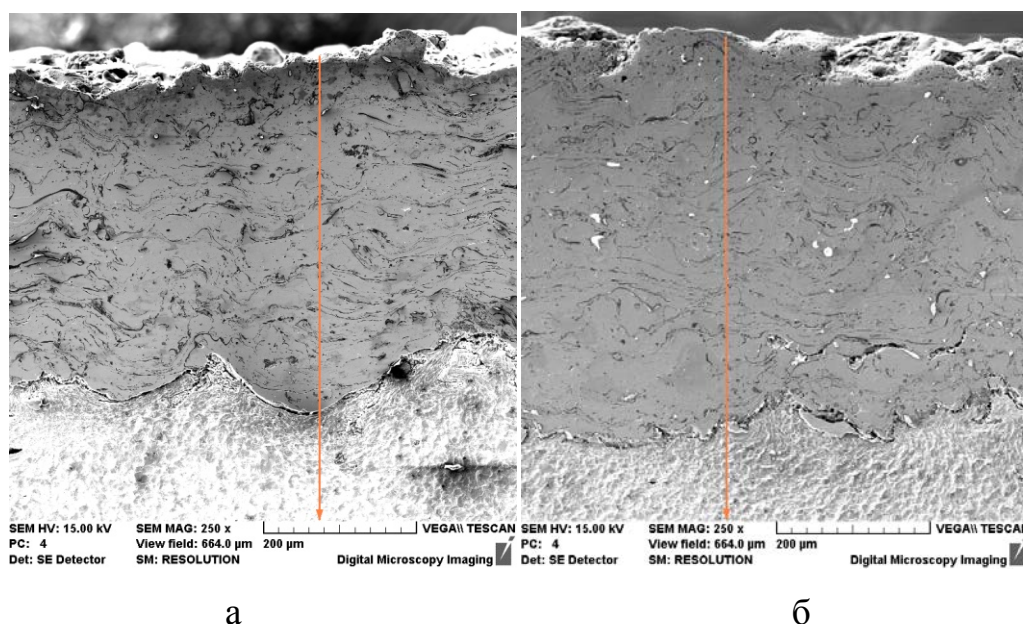


Рисунок 3.2. Микроструктура поперечного сечения покрытий после напыления:

а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И

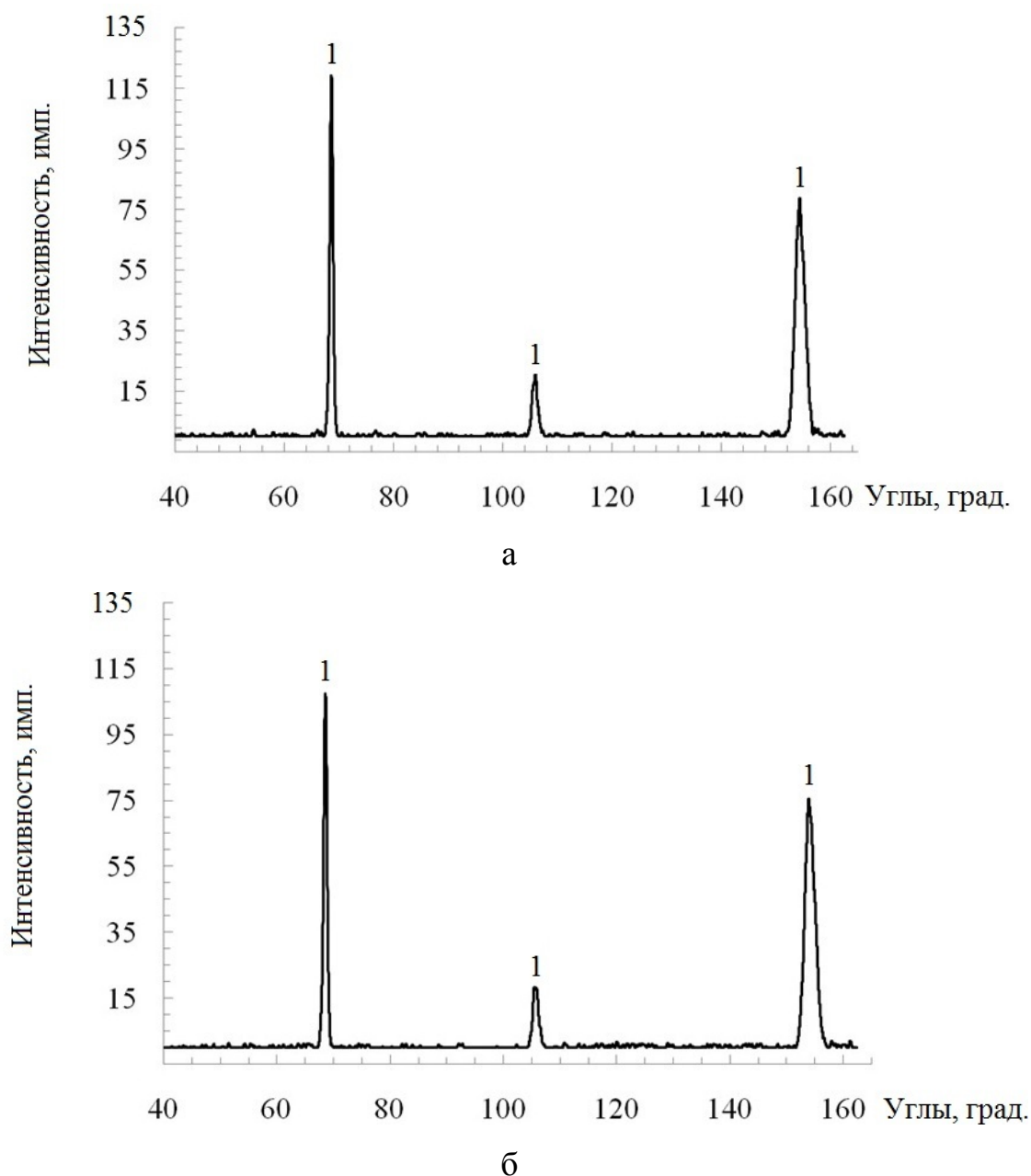
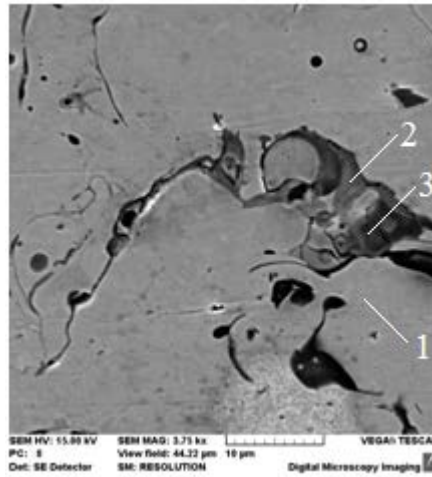


Рисунок 3.3. Рентгенограммы поверхности покрытий после напыления:
а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И, 1 α -Fe

Определение микрохимического состава покрытий производили на участках Рисунок 3.4 и 3.5. Участки представляют твердый раствор легирующих элементов в железе (феррит), при этом в структуре покрытий имеются оксиды различного состава: на основе железа $(\text{Fe,Cr,Al})\text{O}$, $(\text{Fe,Cr,Al})_2\text{O}_3$ для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ, и на основе алюминия $(\text{Al,Cr,Ti})_2\text{O}_3$, $(\text{Al,Cr,Ti,Y})_2\text{O}_3$ для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ2И.

Необходимо отметить, что на поверхности наблюдается снижение содержания железа и хрома при одновременном повышении содержания алюминия и кислорода, что указывает на наличие на поверхности напыленного покрытия оксидных фаз содержащих алюминий. Однако количество их невелико, поэтому на дифрактограмме их линии отсутствуют.

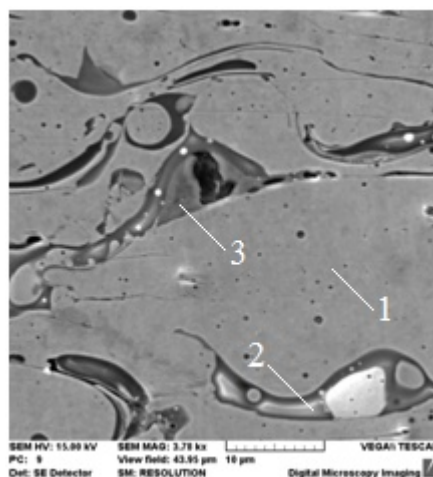


а

	Химический состав, мас.%									Фаза
	С	О	Al	Si	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.07	-	3.05	1.13	0.04	0.84	20.28	73.57	-	α -фаза Fe
2	3.13	21.30	3.91	0.46	0.04	0.86	14.35	55.95	-	(Fe,Cr,Al)O
3	1.51	27.85	16.93	0.75	0.00	2.20	19.55	31.21	-	(Fe,Cr,Al) ₂ O ₃

б

Рисунок 3.4. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ: а - спектры микроструктуры, б - расшифровка спектров



а

	Химический состав, мас.%									Фаза
	C	O	Al	Si	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.06	-	3.40	1.33	0.00	2.12	15.05	76.91	0.14	α -фаза Fe
2	1.77	25.89	22.33	0.77	0.04	5.97	4.49	14.98	23.76	(Al,Cr, Ti,Y) ₂ O ₃
3	2.21	28.95	9.57	1.04	0.00	4.40	27.22	26.46	0.15	(Al,Cr, Ti) ₂ O ₃

б

Рисунок 3.5. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ2И: а - спектры микроструктуры; б - расшифровка спектров

Результаты определения пористости покрытий из ПП методом гидростатического взвешивания и металлографическим методом приведены в Таблице 3.3. Метод гидростатического взвешивания позволяет определить лишь открытую пористость покрытий, тогда как металлографический метод - как открытую, так и закрытую пористости, что обуславливает разницу между полученными результатами до 30%. При этом результаты по обоим методам показывают, что для покрытия из ППХ15Ю5СТ2И пористость ниже.

По результатам определения металлографическим методом пористости покрытия из ППХ15Ю5СТ максимальный размер пор составляет 24,2 мкм, минимальный - 1,2 мкм, при этом число пор с размером до 10 мкм оценивается в 97,7%, площадь указанных пор составляет 73,4 %, объем - 49,2 %, Таблица 3.4, Рисунок 3.6. Для покрытия из ППХ15Ю5СТ2И максимальный размер пор составляет 27,7 мкм, минимальный - 1,2 мкм, при этом число пор с размером до

10 мкм оценивается в 97,4%, площадь указанных пор составляет 73,1 %, объем - 50,4 %, Таблица 3.5, Рисунок 3.7. Мелкопористая структура ДМ-покрытий, свидетельствует о стабильности процесса распыления ПП.

Таблица 3.3

Результаты определения пористости покрытий различными методами

Марка проволоки	Пористость покрытия, %	
	Метод гидростатического взвешивания	Металлографический метод
ППХ15Ю5СТ	2,64	3,5
ППХ15Ю5СТ2И	2,17	3,0

Таблица 3.4

Распределение пор покрытия из ППХ15Ю5СТ по размерам, площади и объему

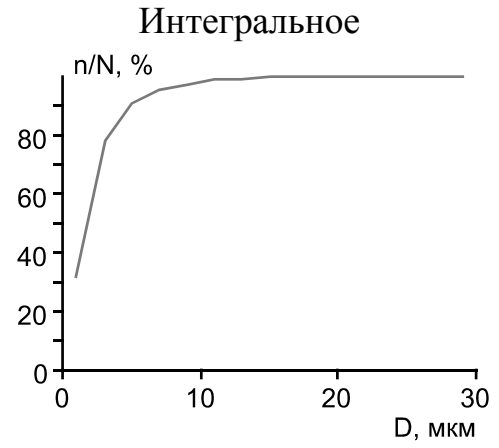
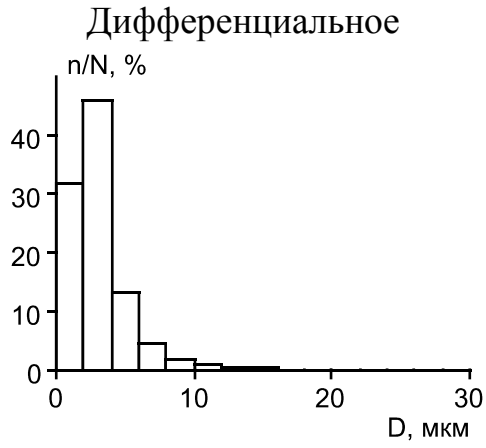
D, мкм	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10- 12	12- 14	14- 16	16- 18	18- 20	20- 22
n,%	31,8	77,8	91,2	95,7	97,7	98,8	99,3	99,7	99,9	99,9	100,0
A,%	5,5	29,1	49,5	63,3	73,4	82,0	86,9	93,6	96,3	98,3	99,3
V,%	1,2	10,6	24,2	37,0	49,2	61,8	70,3	83,8	89,9	94,9	97,8

Таблица 3.5

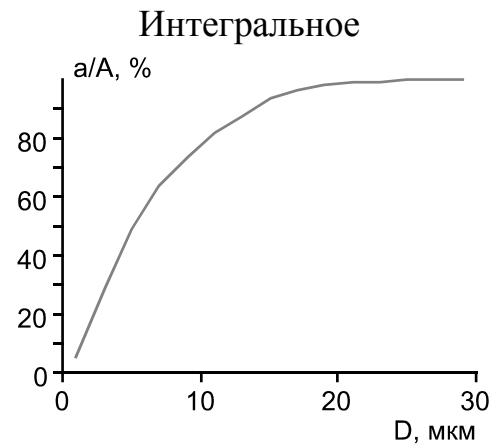
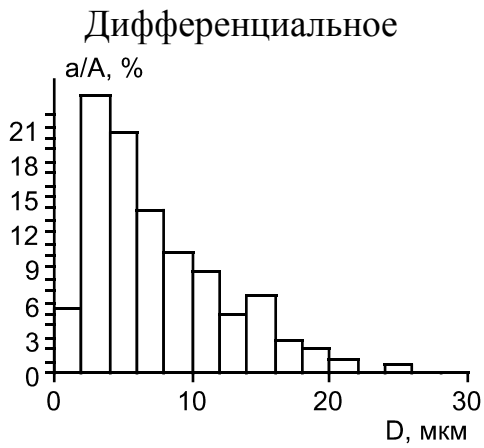
Распределение пор покрытия из ППХ15Ю5СТ2И

по размерам, площади и объему

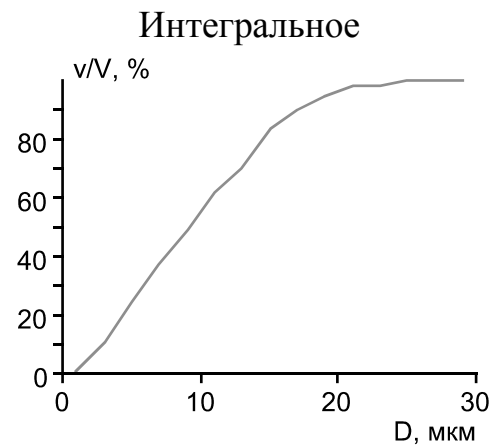
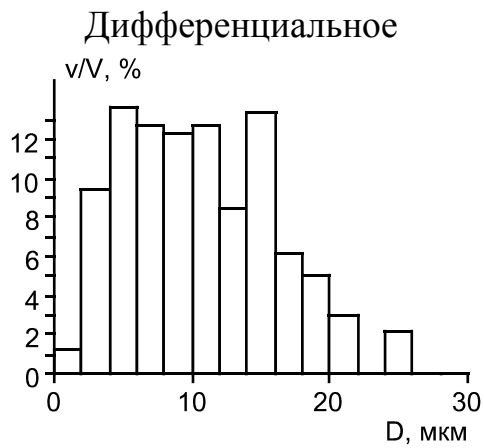
D, мкм	0-2	2-4	4-6	6-8	8-10	10- 12	12- 14	14- 16	16- 18	18- 20	20- 22
n,%	32,1	76,4	89,6	94,8	97,4	98,6	99,4	99,8	99,9	99,9	100,0
A,%	5,2	26,9	45,7	60,8	73,1	82,3	89,8	94,7	97,1	99,0	99,0
V,%	1,1	9,8	22,1	35,9	50,4	63,7	76,6	86,2	91,5	96,2	96,2



а



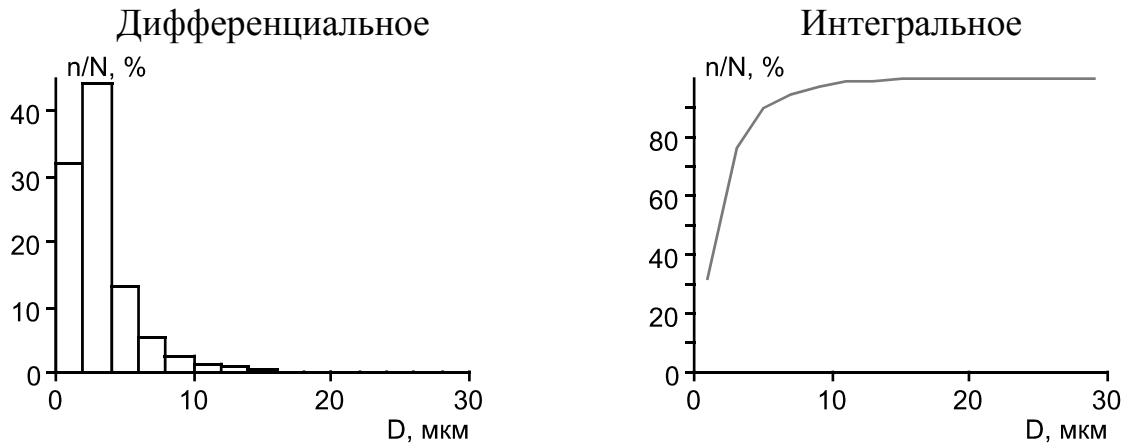
б



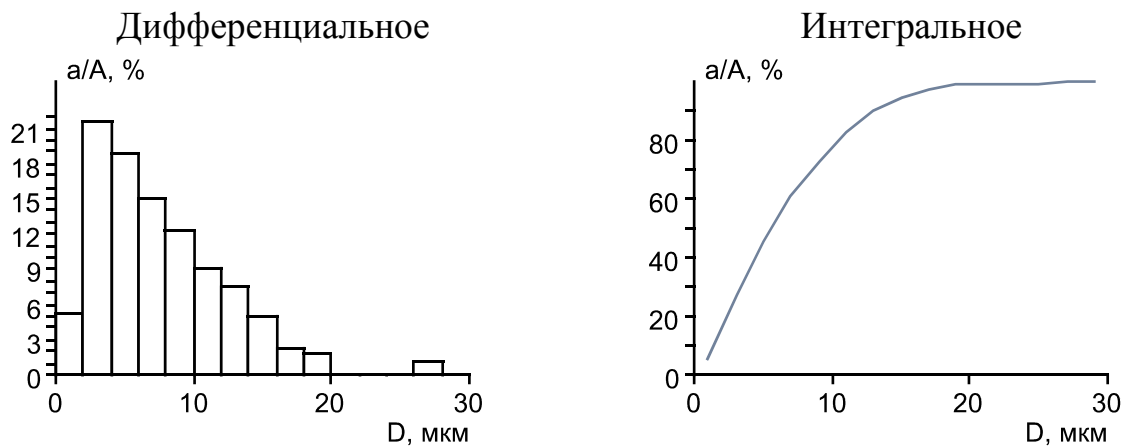
в

Рисунок 3.6. Распределение размеров пор покрытия из ППХ15Ю5СТ:

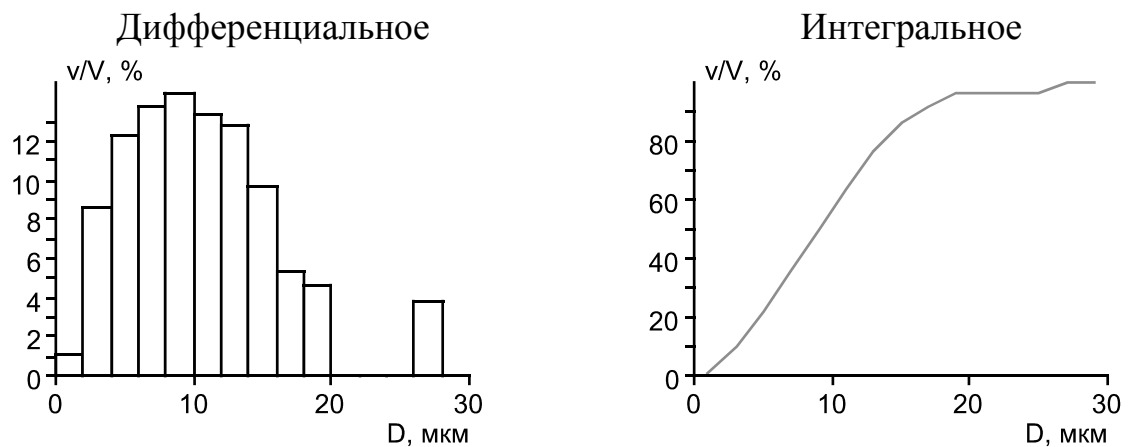
а - по размерам, б - по площади, в - по объему



а



б



в

Рисунок 3.7. Распределение размеров пор покрытия из ППХ15Ю5СТ2И:

а - по размерам, б - по площади, в - по объему

Значения адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ сопоставимы с данными для покрытий из проволок аналогичного назначения, в то время как значения адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ2И выше, чем у лучшего аналога на 27% Таблица 3.6. Хотя методики измерения адгезионной прочности в наших исследованиях и для аналогов различаются, приведенные результаты позволяют сделать заключение о высокой адгезионной прочности покрытий.

Таблица 3.6

Результаты определения адгезионной прочности покрытий

Марка проволоки	ППХ15Ю5СТ (УИС)	ППХ15Ю5СТ2И (УИС)	PMet 731 (Polymet)	TAFALOY Alcro (Praxair TAFAs)
Адгезионная прочность, МПа	44	74	43	54

По данным Таблицы 3.6 видно, что для покрытия из проволоки, содержащей иттрий, адгезионная прочность в 1,8 раза выше. Согласно результатам исследований В.В. Кудинова [79] адгезионная прочность растет с увеличением температуры в контакте частица-подложка. Это имело место в нашем случае, когда рост температуры скорее всего обусловлен меньшей степенью окисления частиц, см. главу 2, что, в свою очередь, приводит к улучшению условий теплообмена при контакте на границе «частица подложка». Аналогичные выводы сделаны в работе [80] для ГПС покрытий $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$.

Отличия по пористости и адгезионной прочности покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И обусловлены легированием последней иттрием, обладающим большим сродством к кислороду [75], что способствует

снижению степени окисления частиц распыляемого материала и улучшению условий взаимодействия в контакте «частица-подложка».

Это совпадает с данными работы [81], согласно которым введение редкоземельных металлов в шихту ПП уменьшает содержание кислорода в покрытиях. При этом, отмечено, что покрытия с добавкой РЗМ отличаются более высокой плотностью, содержат значительно меньше оксидов и имеют адгезионную прочность выше по сравнению с покрытиями без РЗМ.

Микроструктура и фазовый состав покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость приведены на Рисунках 3.8 и 3.9. В сравнении со структурой покрытий после напыления увеличилась ширина переходной зоны от покрытий к основе, что свидетельствует об углублении диффузионного взаимодействия. В поверхностном слое покрытий до 150 мкм наблюдается изменение структуры, обусловленное перераспределением легирующих элементов в покрытии с уменьшением содержания железа и хрома и увеличением содержания кислорода, и алюминия в данной зоне покрытий, что указывает на наличие на поверхности оксидных фаз содержащих алюминий.

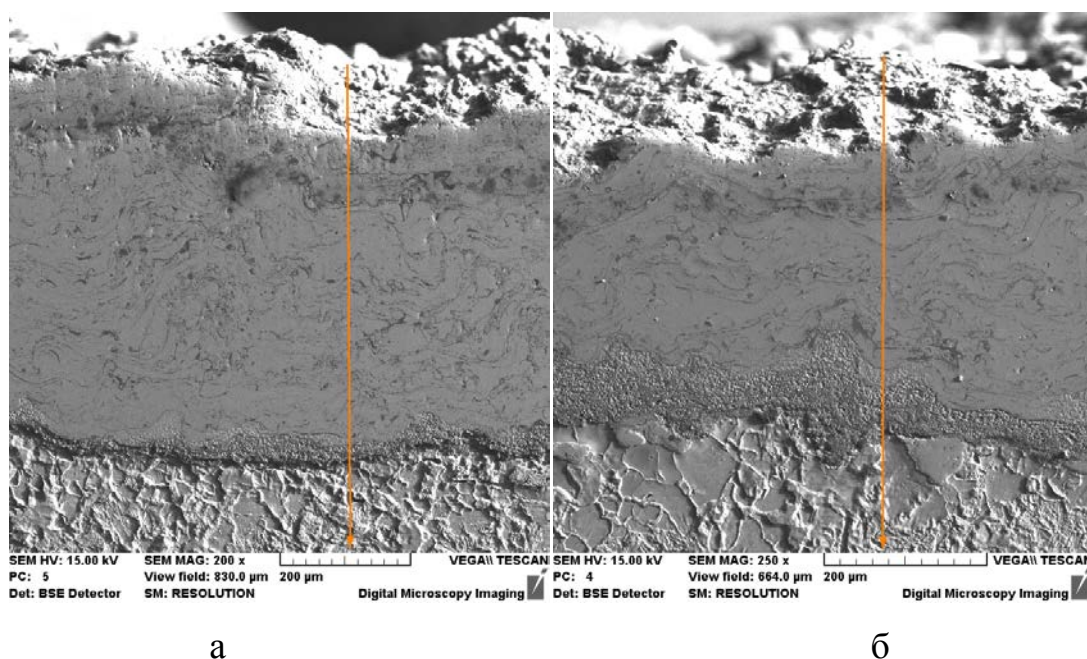
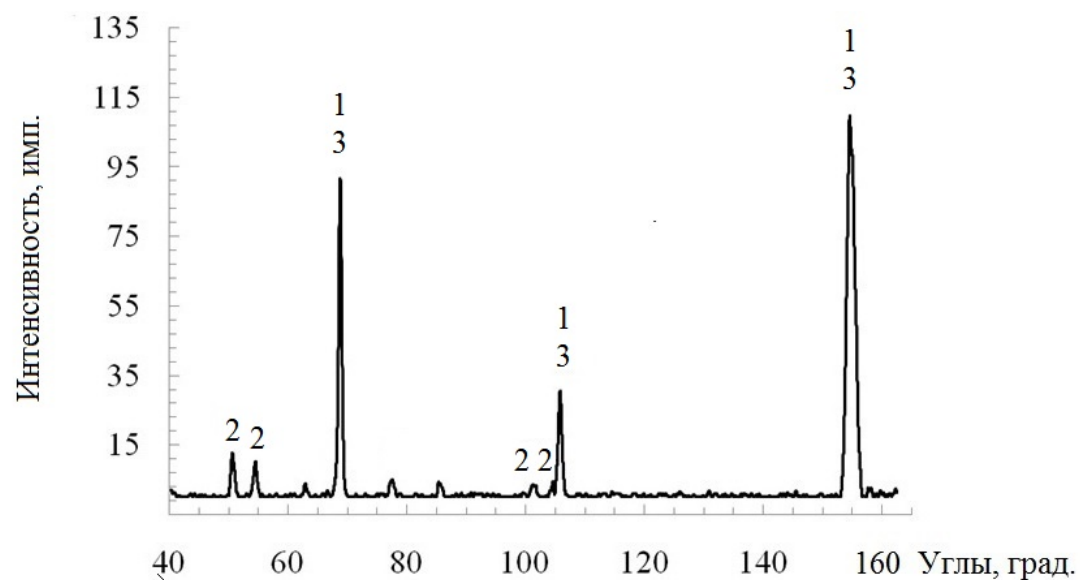
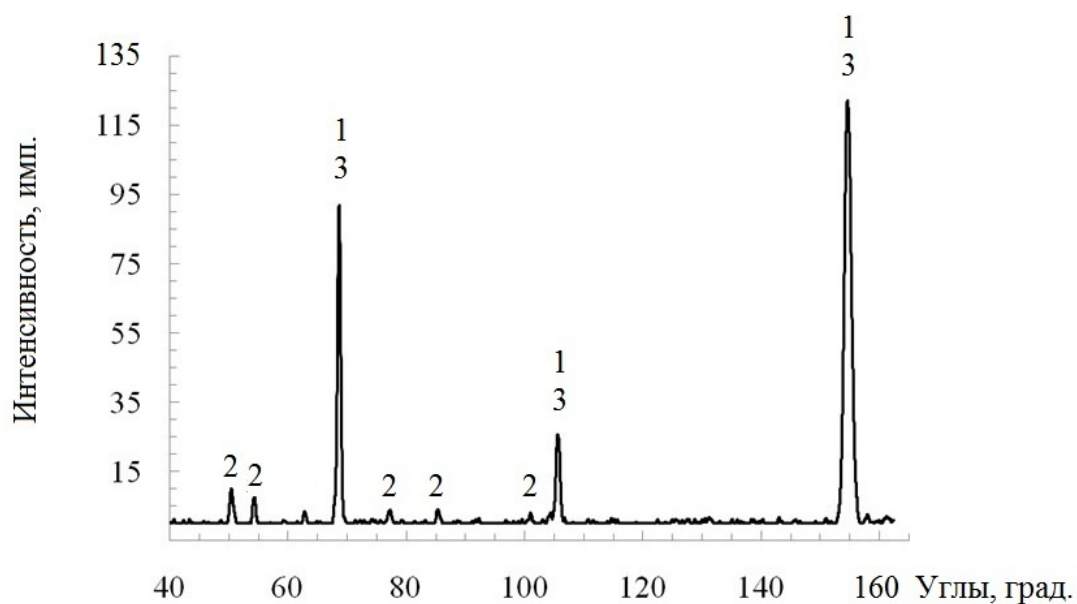


Рисунок 3.8. Микроструктура поперечного сечения покрытий после испытаний на жаростойкость: а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И

Из представленных рентгенограмм следует, что на поверхности покрытий присутствуют такие фазы как твердый раствор на основе α -железа, гематит Fe_2O_3 и двойные оксиды типа шпинелей FeAl_2O_4 . Интенсивность пиков оксидов железа для покрытий из ППХ15Ю5СТ2И ниже, что позволяет сделать предположение о лучших защитных свойствах покрытия из ПП с иттрием.



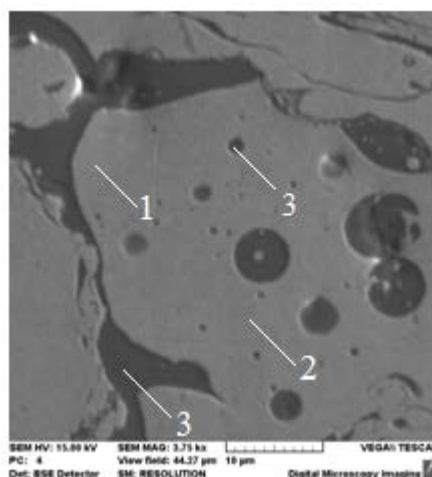
а



б

Рисунок 3.9. Рентгенограммы поверхности покрытий после испытаний на жаростойкость: а - ППХ15Ю5СТ, б - ППХ15Ю5СТ2И, 1 α -Fe, 2 Fe_2O_3 , 3 FeAl_2O_4

Исследование микрохимического состава покрытий после испытаний на жаростойкость показало, что отдельные частицы с размерами (1-10) μm содержат повышенное количество Ti: в покрытиях из ППХ15Ю5СТ в частицах фазы вида Al_2O_3 порядка 4 мас.%, в покрытиях из ППХ15Ю5СТ2И в частицах фазы вида $(\text{Al},\text{Y})_2\text{O}_3$ порядка 4 мас.%, а в фазах вида $(\text{Al},\text{Ti},\text{Y})_2\text{O}_3$ порядка 8 мас.%. Указанные частицы расположены по границам зерен покрытий и в оксидной пленке Al_2O_3 для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ, $(\text{Al},\text{Y})_2\text{O}_3$ для покрытия из проволоки ППХ15Ю5СТ2И. Предположительно они соответствуют карбиду TiC, как термодинамически более вероятному соединению из возможных в покрытии [20] и демонстрируют повышенное в несколько раз содержание Al и O, при сниженном в несколько раз содержании Cr и Fe в сравнении со средними значениями для покрытия Рисунок 3.10 и 3.11.



а

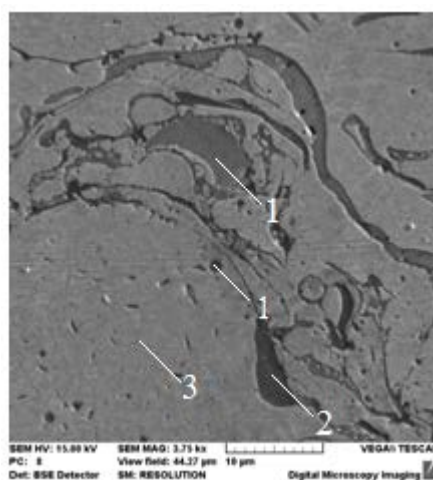
	Химический состав, мас.%										Фаза
	C	O	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.36		1.30	1.02	0.00	0.07	0.68	17.17	78.39	-	α -фаза Fe
2	1.53		1.13	1.00	0.00	0.00	0.67	16.91	78.74	-	α -фаза Fe
3	1.74	38.94	51.28	0.04	0.00	0.00	4.11	2.25	1.64	-	Al_2O_3 , TiC

б

Рисунок 3.10. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия

ППХ15Ю5СТ после испытаний на жаростойкость:

а - спектры микроструктуры; б - расшифровка спектров



а

	Химический состав, мас.%										Фаза
	C	O	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Fe	Y	
1	1.83	29.91	23.92	0.86	0.11	0.05	8.04	3.82	2.70	28.78	(Al,Y) ₂ O ₃ , TiC
2	1.38	36.12	41.47	0.38	0.00	0.05	4.22	1.88	2.58	11.91	(Al,Y) ₂ O ₃
3	1.01	-	0.11	1.09	0.00	0.02	0.84	17.31	79.62	0.00	α-фаза Fe

б

Рисунок 3.11. Микрохимический состав поперечного сечения покрытия ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость:

а - спектры микроструктуры; б - расшифровка спектров

Удельное изменение массы образцов покрытий из ППХ15Ю5СТ и ППХ15Ю5СТ2И после испытаний на жаростойкость составило 0,8-0,6 г/(м²·ч), что существенно ниже аналогичных значений для перлитных сталей и мартенситно-ферритных сталей 12Х1МФ ГОСТ 20072 и 1Х12В2МФ ТУ14-3Р-55. Более того, удельное изменение массы образцов покрытий сопоставимо со значениями для аустенитных сталей 12Х18Н12Т и 20Х23Н18 ГОСТ 5632, широко используемых в котлостроении, Таблица 3.7 [14].

Показатели жаростойкости котельных сталей

Марка стали	Класс стали	Удельное изменение массы сталей после выдержки при 700 °С на воздухе, г/(м ² ·ч)
12Х1МФ ГОСТ 20072	Феррито-перлитная сталь	80
1Х12В2МФ ТУ14-3Р-55	Мартенсито-ферритная сталь	6
12Х18Н12Т ГОСТ 5632	Аустенитная сталь	0,4
20Х23Н18 ГОСТ 5632		0,1

Для хромоалюминиевых сплавов за счет легирования кремнием и титаном предотвращается формирование железохромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия AlN , являющихся инициаторами ЛВК [17, 18]. Из приведенных результатов видно, что для покрытий наблюдается аналогичный эффект. В отсутствие указанных неблагоприятных структурных составляющих на поверхности сплавов и покрытий, при нагреве, формируется пленка двойных оксидов типа шпинелей $FeAl_2O_4$, благодаря чему обеспечивается высокий уровень их жаростойкости.

Следует отметить, что для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты ПП базовой системы легирования Fe-Cr-Al большего количества титана и кремния, в сравнении со стандартным хромоалюминиевым сплавом Х15Ю5 по ГОСТ 10994, в 4,3 и 1,9 раза соответственно.

3.4 Выводы по главе

1. Установлено, что введение иттрия в количестве 0,53 мас. % в состав шихты порошковой проволоки базовой системы легирования Fe-Cr-Al приводит к снижению пористости металлизационных покрытий на 14...18%, в зависимости от метода определения, и увеличению их адгезионной прочности на 41%. Вероятно отличия по пористости и адгезионной прочности покрытий обусловлены легированием порошковой проволоки иттрием, обладающим большим сродством к кислороду, что способствует снижению степени окисления частиц распыляемого материала и улучшению условий взаимодействия в контакте «частица-подложка».

2. Показано, что для покрытий базовой системы легирования Fe-Cr-Al, введение титана и кремния значительно замедлит процессы формирования железохромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия AlN и протекание локальной высокотемпературной коррозии, аналогично Fe-Cr-Al сплавам. Для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты порошковой проволоки повышенного количества титана и кремния, соответственно в 4,3 и 1,9 раза в сравнении со сплошной проволокой, что связано с условиями их формирования при дуговой металлизации.

3. Жаростойкость покрытий из порошковой проволоки, легированной кремнием, титаном и иттрием, одного уровня с аустенитными сталями, такими как 12X18H12T и 20X23H18 и на порядок выше в сравнении с феррито-перлитными и мартенситно-ферритными сталями, такими как 12X1МФ и 1X12В2МФ, широко используемыми в котлостроении. Это обусловлено формированием на поверхности покрытий пленки двойных оксидов типа шпинелей $FeAl_2O_4$.

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ПРОВОЛОК ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЖАРСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ

В главе разрабатывали технологические основы производства и применения при нанесении жаростойких покрытий ПП системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y с высоким коэффициентом заполнения и варьируемым составом доступных шихтовых материалов.

4.1. Расчет шихты и маршрута волочения проволок

Оболочку ППХ15Ю5СТ2И выполняли из стали 08кп ГОСТ 1050, шихта содержала в качестве компонентов алюминиевый порошок ПА3 ГОСТ 6058; хром металлический Х99Н1 ГОСТ 5905; ферросилиций, ФС75 ГОСТ 1415; ферротитан ФТи70 ГОСТ 4761; алюмоиттрий, АИ65 ТУ 1712-029-25087982. На указанную ПП подана заявка на патент России от 19.01.2012 номер 2012101882, по которой получено решение о выдаче патента от 16.06.2014.

Расчет состава шихты ПП производили по методике [82] на 100 г расплавленного металла, согласно которой численные значения массовых процентов и массы элемента (компонента) равны между собой.

С учетом того, что легирующий элемент i вносится в исходный металл из легирующих компонентов шихты ПП j , его концентрацию определяли следующим образом:

$$[C_i]_{ум} = \sum_{j=1}^n Q_{ij} \cdot m_j / 100 \quad (4.1),$$

концентрацию легирующего элемента в исходном металле также определяли через заданный химический состав покрытия и коэффициент перехода соответствующего элемента из исходного металла в напыленное покрытие:

$$[C_i]_{ум} = \frac{[C_i]_{нп}}{K_i^{nep}} \quad (4.2)$$

где i - легирующий элемент; j - легирующий компонент; Q_{ij} - концентрация i -го элемента в j -ом компоненте, мас. %; $[C_i]_{ум}$, $[C_i]_{нм}$ - концентрация i -го элемента в исходном металле и напыленном покрытии мас. %; K_i^{nep} - коэффициент перехода элемента; n - количество легирующих элементов; m_j - массы легирующих компонентов, г.

Коэффициенты перехода легирующих элементов в металл покрытия при металлизации рассчитывали с помощью НСМ процесса окисления ПП при распылении ДМ, Таблица 4.1. Концентрации легирующих элементов в компонентах шихты приведены в Таблице 4.2. На основе Таблицы 4.1 и 4.2 составляли систему уравнений для легирующих компонентов и легирующих элементов:

$$\left\{ \begin{array}{l} [C_1]_{pm} = (Q_{11} \cdot X_1 + Q_{12} \cdot X_2 + Q_{13} \cdot X_3 + Q_{14} \cdot X_4 + Q_{15} \cdot X_5) / 100 \\ [C_2]_{pm} = (Q_{21} \cdot X_1 + Q_{22} \cdot X_2 + Q_{23} \cdot X_3 + Q_{24} \cdot X_4 + Q_{25} \cdot X_5) / 100 \\ [C_3]_{pm} = (Q_{31} \cdot X_1 + Q_{32} \cdot X_2 + Q_{33} \cdot X_3 + Q_{34} \cdot X_4 + Q_{35} \cdot X_5) / 100 \\ [C_4]_{pm} = (Q_{41} \cdot X_1 + Q_{42} \cdot X_2 + Q_{43} \cdot X_3 + Q_{44} \cdot X_4 + Q_{45} \cdot X_5) / 100 \\ [C_5]_{pm} = (Q_{51} \cdot X_1 + Q_{52} \cdot X_2 + Q_{53} \cdot X_3 + Q_{54} \cdot X_4 + Q_{55} \cdot X_5) / 100 \end{array} \right.$$

Подставляя в систему уравнений численные значения, находили массы легирующих компонентов X .

Таблица 4.1

Коэффициенты перехода легирующих элементов
в металл покрытия при металлизации

Легирующий элемент	Al	Cr	Si	Ti	Y
Коэффициент перехода	0,8	0,9	0,7	0,6	0,6

Концентрации легирующих элементов в компонентах шихты

Наименование компонентов	Содержание легирующих элементов, мас.%				
	i_1 - Al	i_2 - Cr	i_3 - Si	i_4 - Ti	i_5 - Y
j_1 - ПАЗ	99	—	—	—	—
j_2 - Х99Н1	0,5	99	0,2	—	—
j_3 - ФС75	3	0,3	80	—	—
j_4 - ФТи70С05	5	—	0,5	75	—
j_5 - АИ65	35	—	0,25	—	65

Массу шихты ПП определяли по формуле:

$$\sum_{j=1}^n m_j = X_1 + X_2 + \dots + X_n \quad (4.3)$$

Объем шихты, приходящейся на 100 г проволоки, определяли по насыпным массам легирующих компонентов:

$$V_{ш} = \sum_{j=1}^n \frac{m_j}{\gamma_j} \quad (4.4)$$

Исходя из рассчитанного объема, занимаемого шихтой, находили необходимый внутренний объем оболочки, достаточной для того, чтобы охватить рассчитанную шихту. Поскольку длина оболочки и шихты в порошковой проволоке одинакова, то отношение объемов заменяли отношением площадей:

$$D = \frac{V_{об}}{V_{ш}} = \frac{F_{об}}{F_{ш}} = \frac{100 - \sum m_j}{\gamma_{об} \cdot K_v \cdot \sum \frac{m_j}{\gamma_j}} \quad (4.5)$$

где γ_j - насыпные массы легирующих компонентов, г/см³, $V_{об}$, $V_{ш}$, $F_{об}$, $F_{ш}$ - объем, см³ и площадь оболочки и шихты, см²; $\gamma_{об} = 7,8$ - плотность оболочки, г/см³, K_v - коэффициент внедрения.

Коэффициент внедрения определяли по формуле:

$$K_g = 1 - \frac{1,2E_1}{E_1 + E_2} + 1,2\left(\frac{E_1}{E_1 + E_2}\right)^2 \quad (4.6)$$

где E_1 , E_2 - сумма масс компонентов с грануляцией меньше и больше грануляции 0,16 мм. Насыпная масса и грануляция компонентов шихты приведены в Таблица 4.3.

Насыпную массу легирующего компонента определяли в соответствии с ГОСТ 19440. Для этого стакан емкостью $V=25 \text{ см}^3$ заполняли порошком через воронку с выходным отверстием диаметром 5 мм и при расстоянии между верхним торцом мерного стакана и нижним торцом выходного отверстия воронки 25 мм. Насыпную массу определяли по формуле:

$$\gamma_j = m/V \quad (4.7)$$

где m - масса порошка, находящегося в стаканчике, г.

За величину насыпной плотности принимали среднее значение трех измерений, допускаемое расхождение между которыми не превышало 2 %.

Таблица 4.3

Насыпная масса и грануляция компонентов шихты

Компонент	ПА3	X99H1	ФС75	ФТи70	АИ65
Насыпная масса, г/см ³	1,20	3,26	1,80	2,69	4,47
Грануляция, мм	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Диаметр заворачивающей волоки находили по диаметру проволоки:

$$d_g = 1,8d_{np} \quad (4.8)$$

Ширину ленты выбирали по диаметру заворачивающей волоки:

$$A = \pi d_g \quad (4.9)$$

Толщину ленты находили из условия обеспечения требуемого отношения площади оболочки к площади шихты:

$$B = 0,54 \cdot d_g \cdot (1 - \sqrt{1/(1+D)}) \quad (4.10)$$

Расчетный коэффициент заполнения проволоки определяли для выбранной ленты при обеспечении заворачивания шихты:

$$K_3 = \frac{1 - D_1 \cdot \frac{\gamma_{об}}{100} \cdot K_6 \left(\sum \frac{m_j}{\gamma_j} - \frac{\sum m_j}{\gamma_{жс}} \right)}{1 + D_1 \cdot K_6 \cdot \frac{\gamma_{об}}{\gamma_{жс}}} \cdot 100 \quad (4.11)$$

$$D_1 = \frac{4 \cdot A_1 \cdot B_1 \cdot K}{\pi (d_g - 2 \cdot B_1 \cdot K)^2} \quad (4.12)$$

где $K=0,9$ - коэффициент, учитывающей утонение ленты при заворачивании проволоки.

Результаты расчета шихты разработанных проволок сведены в Таблице 4.4. ПП с расчетными параметрами ленты и использованными компонентами шихты позволит обеспечить заданный химический состав покрытия при напылении без добавления железного порошка. Допускалось взамен ПАЗ использование АПВ по ТУ 48-5-152, взамен ФС75 - ФС50 по ГОСТ1415, взамен ФТи70 - ФТи35 по ГОСТ 4761 с соответствующей корректировкой шихты по содержанию легирующих, а также изготовление проволоки из ленты других марок стали.

Таблица 4.4

Шихтовка разработанной проволоки

Наименование проволоки	Вес, г					
	ПАЗ	Х99Н1	ФС75	ФТи70	АИ65	Лента 08кп 12x0,5мм
ППХ15Ю5СТ2И	6,0	17,5	1,7	3,8	0,8	70,2

Расчет режимов деформации проволоки осуществляли согласно [86]. Суммарное обжатие проволоки вычисляли по формуле:

$$Q_{\Sigma} = \frac{(d_n + \Delta d_n)^2 - (d_n + \Delta d_n)^2}{(d_n + \Delta d_n)^2} \cdot 100\% \quad (4.13)$$

где Q_{Σ} - суммарное обжатие, %; d_n - начальный диаметр проволоки, 3,6 мм, по диаметру заворачивающей волоки; Δd_n - допускаемое отклонение на проволоку до волочения, 0,12 мм; d_n - диаметр готовой проволоки, 2,0 мм; Δd_n - допускаемое отклонение на готовую проволоку, 0,08 мм согласно [83].

Принимали среднее допустимое обжатие по переделам и для принятого среднего обжатия определяли среднюю вытяжку по выражению:

$$\mu_{cp.} = \frac{1}{1 - Q_{cp.}} \quad (4.14)$$

где $\mu_{cp.}$ - средняя вытяжка; $Q_{cp.}$ - среднее обжатие.

Для принятого среднего и суммарного обжатия определяли расчетное количество переделов из зависимости:

$$N = \frac{\lg \mu_{\Sigma}}{\lg \mu_{cp.}} \quad (4.15)$$

где N - расчетное количество переделов, μ_{Σ} - суммарная вытяжка;

$$\mu_{\Sigma} = \frac{1}{1 - Q_{\Sigma}} \quad (4.16)$$

Величину средней вытяжки за счет округления количества переделов до целого числа вычисляли по формуле:

$$\lg \mu_{cp.} = \frac{\lg \mu_{\Sigma}}{N_{окр.}} \quad (4.17)$$

По результатам расчета проволоку можно изготовить за $N=1$ передел при среднем обжатии $Q_{cp.}=68,8\%$ и средней вытяжке $\mu_{cp.}=3,2\%$

Расчет маршрута волочения ПП в составе передела производили согласно [83]. Число протяжек и диаметры проволоки при каждой протяжке передела определяли по формуле:

$$n = \frac{\lg \mu_{\Sigma}}{\lg \mu_{ед.}} \quad (4.18)$$

$$\mu_{ед.} = \frac{1}{1 - Q_{ед.}} \quad (4.19)$$

где $\mu_{ед.}$ - единичная вытяжка на переделе; $\mu_{\Sigma} = \mu_{ср.} = 3,2$; $Q_{ед.}$ - единичное обжатие на переделе.

Сравнивали два варианта: стандартный, с постоянным единичным обжатием на переделе 10%, согласно [83], и специальный, с варьируемым единичным обжатием - на первых протяжках 25 и 15%, на последующих - 10%, согласно [84]. $\mu_{ед.} = 1,11$ для стандартного варианта и $\mu_{ед.I} = 1,33$; $\mu_{ед.II} = 1,18$; $\mu_{ед.III} = 1,11$ для специального варианта волочения.

Выходной диаметр протяжки определяли по следующей зависимости:

$$d_{n-1} = d_n \sqrt{\mu_{ед.}} \quad (4.20)$$

где d_{n-1} - диаметр проволоки до протяжки, мм; d_n - конечный диаметр проволоки на протяжке, 1,92 мм; $\mu_{ед.}$ - единичная вытяжка на переделе.

Диаметры проволоки, получаемые при каждой протяжке по стандартному и специальному маршрутам волочения, приведены в Таблицах 4.5 и 4.6. В случае использования специального маршрута волочения проволок удалось добиться снижения количества протяжек с 12 до 9.

Таблица 4.5

Стандартный маршрут волочения проволок

Номер протяжки	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2
Диаметр проволок, мм	1,92	2,03	2,14	2,25	2,37	2,50	2,63	2,77	2,92	3,08	3,24

Продолжение

Номер протяжки	1	0
Диаметр проволок, мм	3,42	3,60

Таблица 4.6

Специальный маршрут волочения проволоки

Номер протяжки	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Диаметр проволок, мм	1,99	2,10	2,21	2,33	2,46	2,59	2,73	2,87	3,12	3,60

В ходе поисковых работ была разработана следующая технология изготовления ПП. Шихту размалывали в шаровой мельнице ударного действия, просушивали в вакуум-шкафу СНВС-4,5 при температуре 420 К в течение 2 ч, а затем рассеивали на фракции на механическом встряхивателе МС-1. Подготовленные порошки перемешивали в смесителе в течение 30 минут.

Формирование профиля оболочки ПП, засыпку его шихтой и волочение проволоки производили на модернизированном стане экспериментального производства ЗАО «Завод сварочных материалов». Стальную ленту подавали в формирующие ролики, после прохождения которых, она приобретала профиль «лодочки». Готовая шихта из бункера через щелевое отверстие попадала на подвижный транспортер, под которым находилась сформированная лента. Количество засыпаемой в ПП шихты регулировалось скоростью движения транспортера и проволоки. Затем лента с шихтой попадала в закаточные ролики, где окончательно формировалось круглое сечение проволоки. Для уплотнения засыпанной в ПП шихты и придания ей заданного диаметра ее она

протягивалась через последовательно уменьшающиеся калиброванные фильеры, достигая требуемого диаметра. Затем удалялись остатки шихты, технологической смазки и осуществлялась намотка ПП в мотки.

Внутренний диаметр мотка не менее 250, внешний - не более 380 мм. Мотки должны состоять из одного отрезка проволоки массой от 5 до 25 кг. Каждый моток проволоки перевязывали мягкой отожженной проволокой не менее чем в трёх местах, равномерно расположенных по окружности мотка. На каждом мотке проволоки крепили маркировочный ярлык, на котором указывали: товарный знак и наименование предприятия изготовителя; условное обозначение проволоки; номер партии; номер замеса шихты; табельный номер волочильщика; коэффициент заполнения; дата изготовления (число, месяц, год); масса мотка (кг); штамп отдела технического контроля.

4.2. Контроль качества проволок и металлизационных покрытий

ПП принимали партиями массой от 50 кг. Партия состояла из проволоки одной марки, одного диаметра, изготовленной из ленты одной марки стали и шихты одного рецептурного состава одних и тех же партий исходного сырья, по одному технологическому регламенту. Каждая принятая партия проволоки сопровождалась сертификатом качества.

Контроль качества ПП включал проверку качества поверхности, диаметра, коэффициента заполнения и однородности шихты проволоки, внутреннего и внешнего диаметра мотков. Для этого от партии случайным образом отбирали 3% мотков, но не менее пяти.

Качество поверхности проволоки проверяли визуально, без применения увеличительных приборов. Контроль проводили на рабочих местах с освещенностью не менее 300 лк при освещении люминесцентными лампами и не менее 150 лк при освещении лампами накаливания.

Диаметр проволоки измеряли в двух взаимно перпендикулярных направлениях одного сечения проволоки не менее чем в двух участках мотка микрометрами по ГОСТ 6507 с погрешностью не более 5 мкм. Внутренний и внешний диаметры мотков определяли металлическими линейками по ГОСТ 427, штангенциркулями по ГОСТ 166, рулетками по ГОСТ 7502 с погрешностью не более 5 мм.

Для контроля коэффициента заполнения от различных мотков отрезали образцы длиной 200 мм. Образцы взвешивали, с погрешностью не более 0,01 г, вскрывали, оболочку очищали от порошка и взвешивали. Коэффициент заполнения для каждого образца определяли по формуле:

$$K_z = (M - M_{об}) / M \quad (4.21)$$

где M - масса образца; $M_{об}$ - масса оболочки.

Проводили сравнение фактического и расчетного коэффициента заполнения ПП, Таблица 4.7, показавшее, что они отличаются не более чем на

5%, следовательно, технология изготовления ПП позволяет обеспечить стабильность коэффициента заполнения в проволоках разных замесов.

Таблица 4.7

Сравнение фактического и расчетного коэффициента заполнения ПП

Марка проволоки	M , г	$M_{об}$, г	Коэффициент заполнения K_3 , %*
ПП Х15Ю5СТ2И	1,382	0,984	28,4/ 29,2

*В числителе фактический коэффициент, в знаменателе - расчетный

Существующие операции контроля качества ПП нечувствительны к неоднородностям шихты по длине проволоки и допускают брак в виде дефектов покрытий при их напылении. Поэтому в работе контролировали однородность шихты ПП*, для которой определяли угол естественного откоса и коэффициент сыпучести с помощью устройства [85], Рисунок 4.1 :

$$\beta = \arctg \frac{2 \cdot h}{D - d} \quad (4.22)$$

где D - диаметр плоского диска, изготовленного с точностью $\pm 0,1$ мм; d - диаметр выходного отверстия воронки, изготовленного с точностью $\pm 0,1$ мм; h - высота усеченного конуса насыпного материала. Для хорошо сыпучих материалов угол естественного откоса изменялся в пределах $25-35^\circ$ [86].

Коэффициент сыпучести (подвижности), который характеризует способность составляющих сыпучий материал частиц к относительной подвижности, определяли по формуле:

$$m = \frac{1 - \sin \beta}{1 + \sin \beta} \quad (4.23)$$

С увеличением m сыпучесть порошкового материала возрастала [86].

* Исследования выполнены совместно с Табатчиковым А.С. на кафедре Технологии сварочного производства ММИ УрФУ

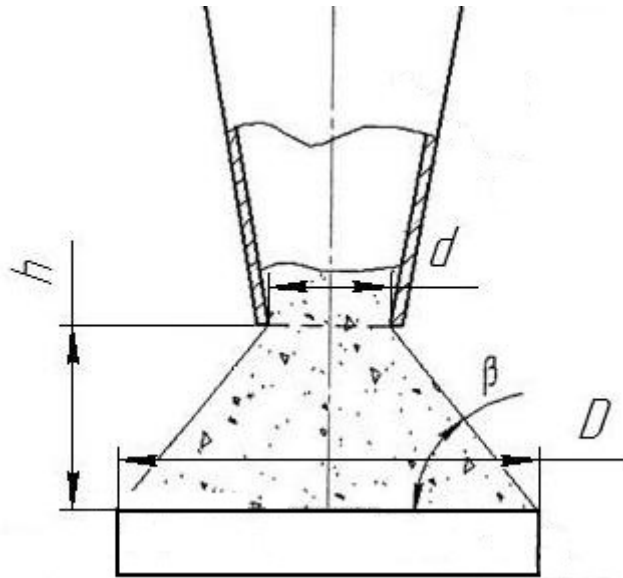


Рисунок 4.1. Схема определения угла естественного откоса шихты

С учетом результатов исследований [86], предложили два состава шихты ПП Х15Ю5СТ2И с различным гранулометрическим составом компонентов для их исследования на склонность к сепарации, Таблица 4.8. Стандартный состав № 1 изготовили из компонентов шихты, имеющих исходную грануляцию от 160 до 320 мкм. Специальный состав № 2 с грануляцией компонентов шихты не более 200 мкм получили за счет ограничения содержания крупных и мелких фракций компонентов. Их гранулометрический состав подобрали таким образом, чтобы углы естественного откоса β для большинства компонентов не превышали 35° , а коэффициент сыпучести m был не ниже 0,24. Из Таблицы 4.8 видно, что шихта состава № 2 имеет меньший угол естественного откоса и большую сыпучесть, что позволило обеспечить ее однородность по химическому и гранулометрическому составам и повысить качество покрытий.

Результаты определения угла естественного откоса и коэффициента сыпучести для шихты ПП с различной грануляцией компонентов

Состав шихты	Состав №1	Состав №2
Расчетный угол естественного откоса β , град	39,04	32,06
Коэффициент сыпучести m , ед.	0,28	0,31

Контроль качества металлизационных покрытий из ПП включал в себя оценку их внешнего вида, определение толщины, прочности сцепления покрытия с основным металлом, пористости и жаростойкости на готовых изделиях и образцах-свидетелях в соответствии с ГОСТ 9.304. Для контроля производили напыление ПП из одного мотка, случайным образом выбранного из партии, с помощью аппарата АДМ-10, режимы напыления по разделу 3.1.

После напыления внешний вид покрытия на готовых изделиях контролировали визуально с помощью лупы просмотровой ЛП-1-10х по ГОСТ 25706. Не допускали наличия частиц расплавленного металла, трещин, отслоений, вздутий, следов местной коррозии.

Толщину покрытия измеряли при 200-кратном увеличении с помощью микроскопа Альтами МЕТ 3Д на поперечном шлифе, приготовленном на образце-свидетеле. Изготовление и подготовку шлифов осуществляли по ГОСТ 9.302. Производили не менее пяти измерений по наибольшим выступам профиля слоя покрытия по всей длине шлифа, толщину покрытия принимали как среднее арифметическое измерений.

Прочность сцепления покрытия с основным металлом на отрыв определяли как среднее арифметическое результатов измерений не менее чем для трех образцов-свидетелей штифтовым методом.

Пористость покрытий определяли как среднее арифметическое результатов измерений не менее чем для трех образцов-свидетелей методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 9.304.

Качественную оценку жаростойкости покрытий на готовых изделиях проводили по результатам диффузионного отжига в течение одного часа на воздухе при температуре 1000 °С. После выдержки в печи проводили осмотр внешнего вида образцов. Не допускали наличия трещин, отслоений, вздутий, следов местной коррозии.

При получении неудовлетворительных результатов контроля и испытаний проводили повторные контроль и испытания на удвоенном количестве образцов или мотков. Результаты повторных испытаний были окончательными и распространялись на всю партию.

На основе указанных рекомендаций разработали технические условия ТУ 1274-003-44134150-14 на ПП для нанесения жаростойких покрытий, прил. Б.

4.3. Разработка технологии нанесения жаростойких покрытий

Разработанные ПП применялись при защите от коррозии труб змеевиков для экономайзеров котлов ТЭС. Экономайзер используется для подогрева горячими дымовыми газами питательной воды, подаваемой в котел питательным насосом, Рисунок 4.2.

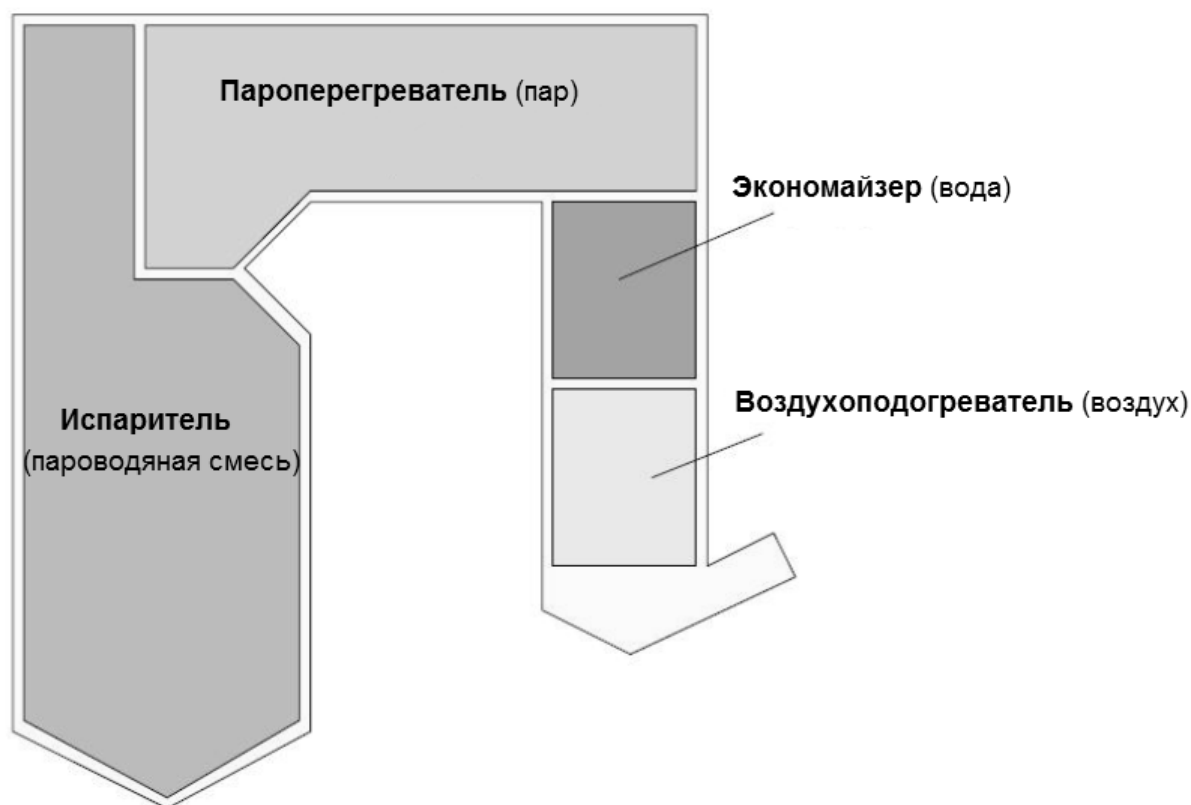


Рисунок 4.2. Расположение поверхностей нагрева в котле

Трубы выполняют из стали 20 по ГОСТ 1050, Рисунок 4.3, и эксплуатируют при температурах металла до 500°С под воздействием дымовых газов.

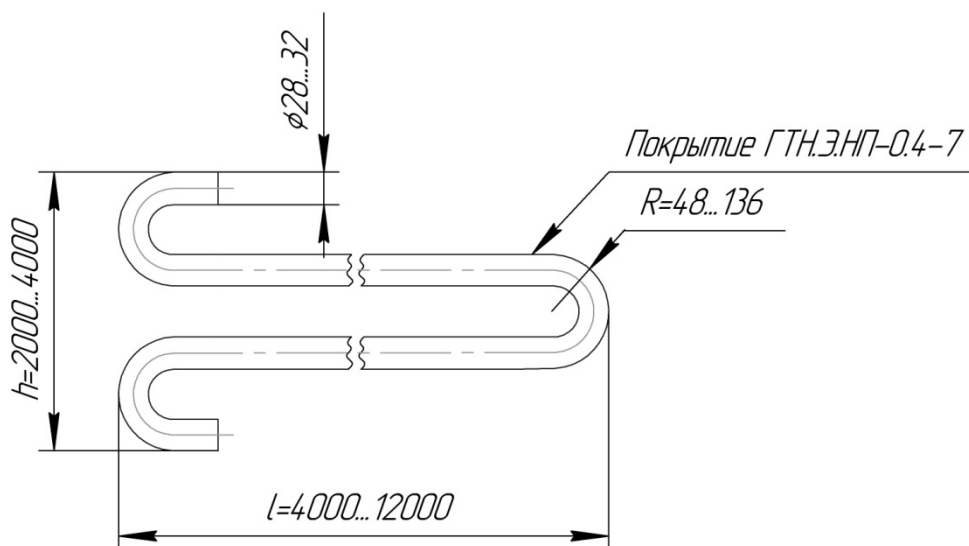


Рисунок 4.3. Эскиз труб змеевиков экономайзеров

Для указанных узлов выполняли нанесение покрытий из разработанной ПП Х15ЮСТ2И согласно режимам, приведенным в разделе 3.1. При этом прямолинейные участки труб змеевиков экономайзеров напыляли с помощью консоли SprayBug, характеристики которой приведены в Таблице 4.9, позволяющей обеспечить механизированное горизонтальное перемещение пистолета с заданной скоростью относительно детали, напыление гибов производили вручную.

Таблица 4.9

Характеристики консоли SprayBug

Характеристика	Значение
Рабочая скорость перемещения пистолета, м/ч	2...5
Маршевая скорость перемещения пистолета, м/ч	12...244
Дистанция перемещения пистолета на консоли, м	1,4...14
Длина консоли, м	2,4...24
Грузоподъемность консоли, кг	23

Выполнение проектных работ и изготовление оснастки, необходимой для внедрения технологии нанесения жаростойких покрытий из разработанной ПП Х15ЮСТ2И выполнялось совместно с ООО НПП «ТСП», занимающимся инжинирингом при ремонте энергетического оборудования, прил. В. По результатам работ труб змеевиков экономайзеров с жаростойким покрытием переданы на ТЭС и проходят в настоящее время испытания эксплуатационные испытания, см. прил. В.

4.4. Выводы по главе

1. Разработана технология изготовления порошковой проволоки системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y с высоким коэффициентом заполнения из доступных шихтовых материалов, позволяющая обеспечить заданный химический состав напыленного покрытия без добавления в шихту железного порошка, добиться снижения количества протяжек, обеспечить однородность шихты по химическому составу и исключить брак в виде дефектов покрытий при напылении. Методика позволяет обеспечить отклонение от заданного значения коэффициента заполнения не более $\pm 5\%$ в проволоках разных замесов.

2. Разработаны технические условия, устанавливающие технические требования, которым должна удовлетворять порошковая проволока и наносимые из нее металлизационные покрытия.

3. Разработана технология нанесения жаростойких покрытий из порошковой проволоки на трубы змеевиков экономайзеров котлов тепловых электростанций, по которой изготовлена опытная партия узлов. В настоящее время узлы проходят эксплуатационные испытания.

Общие выводы по работе

1. На основе разработанной нейросетевой модели решена как прямая задача - определен состав покрытия с учетом выгорания легирующих элементов, так и обратная - определена необходимая система легирования порошковых проволок и технологические параметры процесса дуговой металлизации, обеспечивающие минимальное окисление покрытия при напылении. Для характерных областей степени окисления и состава покрытий, нанесенных активированной дуговой металлизацией из порошковых проволок отклонение результатов расчетов по разработанной нейросетевой модели от экспериментальных данных не превышает 8 %

2. Результаты моделирования показывают, что применительно к металлизационным покрытиям из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, как сплошных, так и порошковых, происходит снижение степени окисления покрытия в 2,7 раза при уменьшении парциального давления кислорода на срезе сопла в 6 раз. Такое снижение последнего параметра можно получить при использовании активированной дуговой металлизации.

3. На основе анализа результатов расчета при моделировании распространения тепла на торце сплошной и порошковой проволок при металлизации предложено, что для сплошной и порошковой проволоки механизмы повышения степени окисления при росте мощности дуги различны. В случае сплошной проволоки происходит повышение температуры расплавленного металла и увеличение растворимости в нем кислорода, в то время как в случае порошковой - повышение скорости плавления оболочки и выдувание шихты в нерасплавленном виде из зоны горения дуги, что приводит к неполному протеканию реакций раскисления. Установлено, что для покрытий из проволок базовой системы легирования Fe-Cr-Al, нанесенных на одинаковых режимах степень окисления покрытия ниже, а содержание легирующих выше в

случае использования порошковой проволоки, что вероятно, обусловлено меньшей температурой металла на ее торце.

4. Обосновано, что критерием, отражающим максимальную жаростойкость покрытий, может быть минимальное окисление покрытия при напылении. По этому критерию оптимизирована система легирования порошковой проволоки типа Fe-Cr-Al-Si-Ti-Y.

5. Установлено, что введение иттрия порядка 0,5 мас. % в состав шихты порошковой проволоки базовой системы легирования Fe-Cr-Al приводит к снижению пористости металлизационных покрытий на 14...18%, в зависимости от метода определения, и увеличению их адгезионной прочности в среднем на 40%. Отличия по пористости и адгезионной прочности покрытий обусловлены большим сродством иттрия к кислороду, что способствует снижению степени окисления частиц распыляемого материала и улучшению условий взаимодействия в контакте «частица-подложка».

6. Показано, что для покрытий базовой системы легирования Fe-Cr-Al, введение титана и кремния значительно замедлит процессы формирования железохромистых карбидов $(Fe,Cr)_7C_3$ и нитридов алюминия AlN и протекание локальной высокотемпературной коррозии, аналогично Fe-Cr-Al сплавам. Для покрытий указанный эффект достигается при введении в состав шихты порошковой проволоки повышенного количества титана и кремния, соответственно в 4,3 и 1,9 раза в сравнении со сплошной проволокой, что связано с условиями их формирования при дуговой металлизации.

7. Жаростойкость покрытий из порошковой проволоки, легированной кремнием, титаном и иттрием, одного уровня с аустенитными сталями, такими как 12X18H12T и 20X23H18 и на порядок выше в сравнении с феррито-перлитными и мартенситно-ферритными сталями, такими как 12X1МФ и 1X12В2МФ, широко используемыми в котлостроении. Это обусловлено формированием на поверхности покрытий пленки двойных оксидов типа шпинелей $FeAl_2O_4$.

8. Разработана технология изготовления порошковой проволоки системы легирования Fe-Cr-Al-Ti-Si-Y с высоким коэффициентом заполнения, позволяющая обеспечить заданный химический состав напыленного покрытия без добавления в шихту железного порошка, добиться снижения количества протяжек, обеспечить однородность шихты по химическому составу и исключить брак в виде дефектов покрытий при напылении. Технология позволяет обеспечить отклонение от заданного значения коэффициента заполнения не более ± 5 .

9. Разработаны технические условия, устанавливающие технические требования, которым должна удовлетворять порошковая проволока и наносимые из нее металлизационные покрытия.

10. Разработана технология нанесения жаростойких покрытий из порошковой проволоки на трубы змеевиков экономайзеров котлов тепловых электростанций, по которой изготовлена опытная партия узлов. В настоящее время узлы проходят эксплуатационные испытания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев А.П. Парогенераторы / М.: Энергоатомиздат, 1985, 376 с.
2. Баранов П.А. Предупреждение аварий паровых котлов / М.:
3. Беляев С.А. Надежность теплоэнергетического оборудования ТЭС / Томск: Изд-во НТЛ, 2008. 218 с.
4. Кушнаренко В.М. Анализ повреждаемости парогенерирующего оборудования ТЭС // Вестник ОГУ, №6, 2003, С. 177 -182.
5. Kakaras E. Current Situation of Coal fired Power Plants in Russia Federation and the Implementation Options of Clean Coal Technologies // 5th European Conference on Coal Research & Its Applications, 2004, pp. 263-268
6. Parker J.D. International perspectives on plant life assessment // Materials at high temperatures, 2, 2002, pp. 47-57
7. Антикайн П.А. Металлы и расчет на прочность котлов и трубопроводов / М.: Энергоатомиздат, 1990, 368 с.
8. Масленков С.Б. Жаропрочные стали и сплавы. Справочник / М.: Metallurgy, 1983, 191 с.
9. Сухотин А.М. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Справ. изд. / Л.: Химия, 1988, 360 с.
10. Отс А.А. Коррозия и износ поверхностей нагрева котлов / М.: Энергоатомиздат, 1987, 272 с.
11. Sudhangshu B. High Temperature Coatings / Elsevier, 2007, 299 p.
12. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов / М.: Metallurgy, 1968, 408 с.
13. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов (расчеты) / М.: Машгиз, 1957, 332 с.
14. Никитин В.И. Расчёт жаростойкости металлов / М.: Metallurgy, 1976, 207с.

15. Гутман М.Б. Материалы для электротермических установок: Справочное пособие / М.: Энергоатомиздат, 1987, 296 с.
16. Корнилов И.И. Железные сплавы: В 3 т. Т. 1: Сплавы железо - хром - алюминий. Акад. наук СССР. Ин-т общей и неорганической химии. Лаб. железных сплавов / М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945, 192 с.
17. Жуков Л.Л. Сплавы для нагревателей / М.: Металлургия, 1985, 144 с.
18. Бекетов Б.И. Исследование влияния легирующих элементов на характер и кинетику процесса высокотемпературного окисления и разработка ферритной стали, жаростойкой до 1100°C. Автореф. дис. канд. тех. наук // М.: 1971, 24с.
19. Симс Ч.Т. Суперсплавы II: Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок / М.: Металлургия, 1995, 384 с.
20. David J.Y. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals / Elsevier, 2008, 574 p.
21. Sigler D.R. Adherence Behavior of Oxide Grown in Air and Synthetic Exhaust Gas on Fe-Cr-Al Alloys Containing Strong Sulfide-Forming Elements: Ca, Mg, Y, Ce, La, Ti, and Zr // Oxidation of Metals, 40, 1993, pp. 555-583
22. Sigler D.R. Aluminum Oxide Adherence on Fe-Cr-Al Alloys Modified with Group IIIB, IVB, VB, and VIB Elements // Oxidation of Metals, 32, 1989, pp. 337-355
23. Sigler D.R. The Influence of Sulfur on Adherence of Al₂O₃ Grown on Fe-Cr-Al Alloys // Oxidation of Metals, 29, 1988, pp. 23-43
24. Sigler D.R. Oxidation Resistance of Aluminum-Coated Fe-20Cr Alloys Containing Rare Earths or Yttrium // Oxidation of Metals, 40, 1993, pp. 295-320
25. Tolpygo V.K. Microstructural Characterization and Adherence of α -Al₂O₃ Oxide Scales on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys // Oxidation of Metals, 41, 1994, pp. 343-364

26. Tolpygo V.K. The Morphology of Thermally Grown α -Al₂O₃ Scales on Fe-Cr-Al Alloys // *Oxidation of Metals*, 51, 1999, pp. 449-477
27. Tolpygo V.K. Grabke H.J. Microstructural Characterization and Adherence of α -Al₂O₃ Oxide Scales on Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Y Alloys // *Oxidation of Metals*, 41, 1994, pp. 343-364
28. Prescott, R., M.J. Graham. The formation of aluminium oxide scales on high-temperature alloys // *Oxidation of Metals*, 38, 1992, pp. 233-254
29. Forest C. Some Observations on the Effects of Sulfur and Active Elements on the Oxidation of Fe-Cr-Al Alloys // *Oxidation of Metals*, 43, 1995, pp. 479-490
30. Tadaaki A. Cyclic-Oxidation Behavior of Fe-20Cr-4Al Alloys with Small Amounts of Sulfur at High Temperatures // *Oxidation of Metals*, 53, 2000, pp. 451-466
31. Cuff R. Influence of Yttrium-Alloying Addition on the Oxidation of Alumina Formers at 1173 K // *Oxidation of Metals*, 58, 2002, p. 439-455
32. Kuiry S.C., Seal S., Fei W., Quick N. Oxidation Kinetics and Surface Chemistry of an Fe-Cr-Al-Y Alloy Medium Made of 12-lm Diameter Fibers at Elevated Temperatures in Dry Air // *Oxidation of Metals*, 59, 2003, pp. 543-557
33. Fang L. TEM Investigation of the Microstructure of the Scale Formed on a FeCrAlRE Alloy at 900 °C: The Effect of Y-rich RE Particles // *Oxidation of Metals*, 74, 2010, pp. 11-32
34. Uusitalo M.A., Vuoristo P.M.J., Mantyla T.A. Elevated temperature erosion-corrosion of thermal sprayed coatings in chlorine containing environments // *Wear*, 252, 2002, pp. 586-594
35. Lai G.Y. High-Temperature Corrosion And Materials Applications /ASM International, 2007, 461 p.
36. Boiler Maintenance Trends Demonstrate Boiler Tube Upgrades Vital for Efficiency // *Boiler Maintenance Review*, 1, 1992

37. Бобров Г.В., Ильин А.А. Нанесение неорганических покрытий / М.: ИнтерметИнжиниринг, 2004, 624 с.
38. Коробов Ю.С., Бороненков В.Н. Основы дуговой металлизации. Физико-химические закономерности / Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2012. 268 с.
39. Коробов Ю.С. Эффективность применения активированной дуговой металлизации для нанесения защитных покрытий // Сварочное производство, № 2, 2005, С. 47-50
40. Sidhu S.S., Prakash S. Performance of NiCrAlY, Ni-Cr, Stellite-6 and Ni₃Al coatings in Na₂SO₄-60% V₂O₅ environment at 900°C under cyclic conditions // Surface & Coatings Technology, 201, 2006, pp. 1643-1654
41. Wielage B., Pokhmurska H., Student M., Gvozdeckii V., Stupnyckyj T., Pokhmurskii V. Iron-based coatings arc-sprayed with cored wires for applications at elevated temperatures // Surface & Coatings Technology, 220, 2013, pp. 27-35
42. Gustafsson S. Thermal Coating as Corrosion Protection in Boilers // ITSC 1986, ASM International, 1986, pp. 19-28.
43. Matthews S. and Schweizer M. Optimization of Arc-Sprayed Ni-Cr-Ti Coatings for High Temperature Corrosion Applications // Journal of Thermal Spray Technology, 22(4), 2013, pp. 538-550
44. Matthews S. and Schweizer M. High-Temperature Oxidation and Smelt Deposit Corrosion of Ni-Cr-Ti Arc-Sprayed Coatings // Journal of Thermal Spray Technology, 22(6), 2013, pp. 933-946
45. Круглов В.В., Борисов В.В. Искусственные нейронные сети. Теория и практика / М.: Горячая линия - Телеком, 2001, 382 с.
46. Хайкин С. Нейронные сети: полный курс / М.: Вильямс, 2006, 1104 с.
47. Боровиков В.П. Нейронные сети. Statistica Neural Networks. Методология и технологии современного анализа данных // М.: Горячая линия - Телеком, 2008, 392 с.

48. Choudhury T.A., Hosseinzadeh N., Berndt C.C. Artificial Neural Network application for predicting in-flight particle characteristics of an atmospheric plasma spray process // *Surface & Coatings Technology* 205, 2011, pp 4886-4895
49. Guessasma S., Trifa F.I., Montavon G., Coddet C. Al₂O₃-13% weight TiO₂ deposit profiles as a function of the atmospheric plasma spraying parameters // *Materials and Design*, 25, 2004, pp. 307-315
50. Lugscheider E., Seemann K., Aachen D. Prediction of Plasma Sprayed Coating Properties by the use of Neural Networks // *ITSC 2004*, ASM International, 2004, p. 459-463
51. Cherigui M., Guessasma S., Fenineche N., Hamzaoui R., El-Kedim O., Coddet C. Studies of magnetic properties of iron-based coatings produced by a high-velocity oxy-fuel process // *Materials Chemistry and Physics*, 92, 2005, pp. 419-423
52. Коробов Ю.С. Бороненков В.Н. Кинетика взаимодействия напыляемого материала с кислородом при электродуговой металлизации // *Сварочное производство*, 2003, № 7, С. 30-36
53. Попель С.И., Сотников А.И., Бороненков В.Н. Теория металлургических процессов // М.: Металлургия, 1986, 426 с.
54. Boronenkov V., Shalimov M., Korobov Yu. Metal - gas interaction at arc metallization // *Second Israeli - Russian bi-national workshop "The optimization of composition, structure and properties of metals, oxides, composites, nano- and amorphous materials"*, 2003, pp. 30-46
55. Коробов Ю.С., Белозерцев А.А., Филиппов М.А., Шумяков В.И. Модель нагрева порошковой проволоки при дуговой металлизации и анализ структуры покрытия // *Сварочное производство*, № 12, 2008, С. 15-20.
56. Tillmann W., Abdulgader M. Particle Size Distribution of the Filling Powder in Cored Wires: Its Effect on Arc Behavior, In-Flight Particle Behavior, and Splat Formation // *Journal of Thermal Spray Technology*, 21(3-4), 2012, pp. 706-718

57. Tillmann W., Abdulgader M., Wang G., Zielke R. Quality Prediction of Twin Wire Arc Sprayed Coatings Using Acoustic Emission Analysis // Journal of Thermal Spray Technology, (2-3), 2013, pp. 380-390
58. Tillmann W., Vogli E., Abdulgader M. Asymmetric Melting Behavior in Twin Wire Arc Spraying with Cored Wires // Journal of Thermal Spray Technology, 17(5-6), 2008, pp. 974-982
59. Рыков А.С. Системный анализ: модели и методы принятия решений и поисковой оптимизации // М.: Издательский дом МИСиС, 2009, 608 с.
60. John H. Mathews and Kurtis K. Fink. Numerical Methods Using Matlab -4th Edition / Prentice-Hall Inc., 2004, 680 p.
61. Korobov Yu., Filipov M., Shallimov M., Nevezhin S. Modeling a formation of Fe-Cr-Al coating produced by arc spraying // ITSC 2011, ASM International, 2011, p. 1463-1466
62. <http://www.kanthal.com/en/products/material-datasheets/wire/resistance-heating-wire-and-resistance-wire/alkrothal-141/>
63. Коробов Ю.С., Невежин С.В., Андреев П.В., Мельников А.Ю. // Эффективность использования материалов при активированной дуговой металллизации // Сборник материалов региональной научно-технической конференции «Сварка-Реновации-Триботехника». В 3 т. Нижний Тагил: НТИ (ф) УрФУ, 2011, Т. 2, С. 82-83
64. Вахалин В.А., Кудинов В.В., Белащенко В.Е. Исследование эффективного КПД нагрева электродов и коэффициента использования материала при дуговой металллизации // Физика и химия обработки материалов, № 5, 1981, С. 65-69
65. Вахалин В.А., Кудинов В.В., Скидан Е.И. Исследование зависимости температуры напыляемых частиц и свойств покрытий от режимов электродуговой металллизации // Физика и химия обработки материалов, № 6, 1979, С.52-59.

66. Владимирова Л.П. Термодинамические расчеты равновесия металлургических реакций // М.: Металлургия, 1970, 528 с.
67. Ting Du. Thermodynamics of FeYS, FeYO and FeYSO metallic solutions // Journal of the Less Common Metals, 110 (1-2), 1985, pp. 179-185
68. Бороненков В.Н. и др. Моделирование структуры, свойств и процессов межфазного взаимодействия в системе металл-оксидный расплав-газ / Екатеринбург: УрО РАН, 2010, 450 с.
69. Бороненков В.Н. Кинетика восстановления металлов из оксидных расплавов. Дис. на соиск. учен. степ. д-ра техн. наук // Урал. политехн. ин-т им. С.М. Кирова. Свердловск, 1974, 372 с.
70. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов // М.: Металлургия, 1969, 252 с.
71. Сборник ФХМИ, 1989, С. 141-155.
72. Приходько Э.В. Система неполяризованных ионных радиусов и ее использование для анализа электронного строения и свойств веществ // К.: Наукова думка, 1973, 76 с.
73. Приходько Э.В. Металлохимия многокомпонентных систем // М.: Металлургия, 1995, 316 с.
74. Подгаецкий В.В. Сварочные шлаки / К.: Наукова Думка, 1988, 253 с.
75. Кулик А.Я., Борисов Ю.С. Газотермическое напыление композиционных порошков / Л.: Машиностроение, 1985, 199 с.
76. Куликов И. С. Раскисление металлов / М.: Металлургия, 1975. 504 с.
77. Тушинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И. Методы исследования материалов / М.: Мир, 2004, 384 с.
78. Korobov Yu.S., Filippov M.A., Nevezhin S.V., Plushin V.V., Potechin V.A., Gogolev L.V. Effect of production methods on tribological characteristics of babbitt coatings // Journal of friction and wear. p3, №33, 2012. pp. 190-194.

79. Кудинов В. В. Плазменные покрытия / М.: Наука, 1977, 184 с.
80. Sobolev V.V., Guilemany J.M. Effect of Oxidation on Droplet Flattening and Splat-Substrate Interaction in Thermal Spraying // Journal of Thermal Spray Technology, 8(4), 1999, pp. 523-530
81. Борисова А.Л., Миц И.В., Кайда Т.В., Дзыкович И.Я., Коржик В.Н. Структура и свойства электродуговых покрытий на основе ферробора, полученных из порошковых проволок // Автоматическая сварка, № 9, 1991, С.66-68.
82. Табатчиков А.С., Кулишенко Б.А. Расчет на ЭВМ состава защитно-легирующих покрытий электродов и шихты порошковой проволоки. Методические указания к практическим занятиям по расчету сварочных материалов // МИПК при УПИ им. С.М. Кирова. Свердловск, 1990, 31 с.
83. Красильников Л.А., Красильников С.А. Волоочильщик проволоки / М.: Metallurgy, 1977, 240с
84. Кочева Г.Н. Исследование технологии изготовления и расчета порошковой проволоки Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук // Урал. политехн. ин-т им. С.М. Кирова. Свердловск, 1970, 122 с.
85. Патент на полезную модель РФ № 113827. Устройство для определения угла естественного откоса порошковых материалов. Электронный ресурс. <http://poleznayamodel.ru/model/11/113827.html>
86. Шалимов М.П., Табатчиков П.А. Влияние гранулометрического состава компонентов на сыпучесть шихты порошковой проволоки // Сварка и Диагностика, № 5, 2012, С.45-48.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Результаты расчета по математической модели

Условные обозначения: N, kW - мощность дуги, кВт; PC₃H₈, МПа - давление пропана, МПа; Type of wire - тип проволоки, SW – сплошная проволока (соответствует аналогу X15Ю5 по ГОСТ 10994), CW – порошковая проволока; Si, Ti, Y in wire, wt % - содержание кремния, титана и иттрия в проволоке, мас.%; dp, mkm - диаметр частиц распыляемого металла, мкм; r, % - степень окисления частиц распыляемого металла, %; R, % - степень окисления покрытия, %; Cr, Al, Si, Ti, Y in coating, wt % - содержание хрома, алюминия, кремния, титана и иттрия в покрытии, мас.%.

N, kW	PC ₃ H ₈ , МПа	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	10	3,4	0,3	9,5	2,5	0,3	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	27,5	2,6	0,4	9,7	2,6	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	37	2,5	0,5	9,8	2,7	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	45	2,5	0,6	10,0	2,7	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	56,5	2,5	0,8	10,1	2,8	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	67	2,5	1,0	10,2	2,9	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	75	2,5	1,1	10,4	3,0	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	90	2,5	1,5	10,5	3,1	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	112,5	2,4	1,8	10,6	3,1	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	142,5	2,4	2,1	10,8	3,2	0,4	0,2	0
8	0,40	SW	0,7	0,6	0	237,5	2,4	2,5	10,9	3,3	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	10	4,6	0,3	8,9	2,1	0,3	0,1	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	27,5	3,7	0,5	9,1	2,2	0,3	0,1	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	37	3,6	0,6	9,2	2,3	0,3	0,1	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	45	3,5	0,8	9,4	2,4	0,3	0,1	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	56,5	3,5	1,1	9,5	2,5	0,3	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	67	3,5	1,4	9,7	2,6	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	75	3,5	1,6	9,8	2,7	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	90	3,5	2,1	10,0	2,7	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	112,5	3,5	2,6	10,1	2,8	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	142,5	3,5	3,0	10,3	2,9	0,4	0,2	0
8	0,38	SW	0,7	0,6	0	237,5	3,5	3,6	10,5	3,0	0,4	0,2	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	10	5,2	0,4	8,6	2,0	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	27,5	4,2	0,6	8,8	2,1	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	37	4,1	0,7	8,9	2,2	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	45	4,1	1,0	9,1	2,2	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	56,5	4,1	1,3	9,3	2,3	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	67	4,1	1,6	9,4	2,4	0,3	0,1	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	75	4,1	1,9	9,6	2,5	0,4	0,2	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	90	4,1	2,4	9,8	2,6	0,4	0,2	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	112,5	4,0	3,0	9,9	2,7	0,4	0,2	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	142,5	4,0	3,4	10,1	2,8	0,4	0,2	0
8	0,36	SW	0,7	0,6	0	237,5	4,0	4,2	8,3	2,9	0,3	0,2	0

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
8	0	SW	0,7	0,6	0	10	6,1	0,5	8,2	1,8	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	27,5	5,3	0,7	8,4	1,9	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	37	5,2	0,9	8,5	2,0	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	45	5,2	1,2	8,7	2,0	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	56,5	5,2	1,6	8,9	2,1	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	67	5,2	2,0	9,1	2,2	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	75	5,2	2,3	9,3	2,3	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	90	5,2	3,1	9,4	2,4	0,3	0,1	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	112,5	5,1	3,8	9,6	2,5	0,4	0,2	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	142,5	5,1	4,3	9,8	2,6	0,4	0,2	0
8	0	SW	0,7	0,6	0	237,5	5,1	5,2	8,5	2,7	0,3	0,2	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	10	3,1	0,2	13,1	3,7	0,5	0,4	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	27,5	2,3	0,4	13,3	3,8	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	37	2,3	0,4	13,3	3,8	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	45	2,3	0,6	13,4	3,9	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	56,5	2,3	0,8	13,5	3,9	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	67	2,3	0,9	13,6	4,0	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	75	2,3	1,1	13,7	4,0	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	90	2,3	1,4	13,8	4,1	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	112,5	2,3	1,7	13,8	4,1	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	142,5	2,3	2,0	13,9	4,2	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	0,9	0,9	0	237,5	2,3	2,4	14,0	4,2	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	10	3,9	0,3	12,7	3,5	0,5	0,4	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	27,5	3,1	0,5	12,9	3,5	0,5	0,4	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	37	3,1	0,6	12,9	3,6	0,5	0,4	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	45	3,1	0,7	13,0	3,6	0,5	0,4	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	56,5	3,1	1,0	13,1	3,7	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	67	3,1	1,2	13,2	3,7	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	75	3,1	1,4	13,4	3,8	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	90	3,1	1,9	13,4	3,9	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	112,5	3,1	2,3	13,5	3,9	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	142,5	3,2	2,7	13,6	4,0	0,5	0,5	0
8	0,38	CW	0,9	0,9	0	237,5	3,2	3,3	13,7	4,0	0,5	0,5	0

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	10	4,4	0,3	12,6	3,4	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	27,5	3,6	0,5	12,7	3,4	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	37	3,6	0,6	12,8	3,5	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	45	3,5	0,8	12,9	3,5	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	56,5	3,5	1,1	13,0	3,6	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	67	3,5	1,4	13,1	3,7	0,5	0,4	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	75	3,5	1,6	13,2	3,7	0,5	0,5	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	90	3,5	2,1	13,3	3,8	0,5	0,5	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	112,5	3,5	2,6	13,4	3,8	0,5	0,5	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	142,5	3,5	3,0	13,5	3,9	0,5	0,5	0
8	0,36	CW	0,9	0,9	0	237,5	3,7	3,8	12,3	4,0	0,5	0,5	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	10	5,0	0,4	12,3	3,2	0,4	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	27,5	4,3	0,6	12,4	3,3	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	37	4,3	0,7	12,5	3,3	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	45	4,2	1,0	12,6	3,4	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	56,5	4,2	1,3	12,7	3,5	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	67	4,2	1,6	12,9	3,5	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	75	4,2	1,9	13,0	3,6	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	90	4,2	2,5	13,1	3,7	0,5	0,4	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	112,5	4,3	3,1	13,2	3,7	0,5	0,5	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	142,5	4,3	3,7	13,3	3,8	0,5	0,5	0
8	0	CW	0,9	0,9	0	237,5	4,5	4,6	12,5	3,9	0,5	0,5	0
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	10	2,4	0,2	15,2	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	1,9	0,3	15,3	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	37	1,8	0,3	15,4	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	45	1,8	0,4	15,4	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	1,8	0,6	15,5	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	67	1,8	0,7	15,5	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	75	1,8	0,9	15,6	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	90	1,8	1,1	15,6	4,7	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	1,9	1,4	15,7	4,7	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	1,9	1,7	15,7	4,8	0,9	1,5	0,3
8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	1,9	2,0	15,7	4,8	0,9	1,6	0,3

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	10	2,4	0,2	15,0	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	1,9	0,3	15,1	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	37	1,9	0,4	15,1	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	45	1,9	0,5	15,2	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	2,0	0,6	15,2	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	67	1,9	0,7	15,3	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	75	1,9	0,9	15,4	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	90	1,9	1,2	15,4	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	2,0	1,5	15,5	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	2,1	1,8	15,5	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	2,0	2,1	15,6	4,7	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	10	2,7	0,2	14,9	4,1	0,9	1,4	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	2,2	0,3	15,0	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	37	2,2	0,4	15,0	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	45	2,2	0,5	15,1	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	2,2	0,7	15,1	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	67	2,2	0,9	15,2	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	75	2,2	1,0	15,3	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	90	2,2	1,3	15,3	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	2,3	1,7	15,4	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	2,4	2,0	15,5	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	2,3	2,4	14,8	4,6	0,9	1,5	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	10	4,1	0,3	14,7	4,0	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	3,6	0,5	14,8	4,0	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	37	3,6	0,6	14,9	4,1	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	45	3,6	0,8	14,9	4,1	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	3,7	1,1	15,0	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	67	3,7	1,4	15,1	4,2	0,9	1,4	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	75	3,7	1,7	15,1	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	90	3,7	2,2	15,2	4,3	0,9	1,5	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	3,8	2,8	15,3	4,4	0,9	1,5	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	4,0	3,3	15,3	4,5	0,9	1,5	0,3
8	0	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	3,9	4,0	14,9	4,5	0,9	1,5	0,3

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	10	6,4	0,5	7,6	1,4	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	27,5	4,8	0,8	7,9	1,6	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	37	4,7	0,9	8,1	1,7	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	45	4,6	1,1	8,3	1,8	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	56,5	4,6	1,5	8,5	1,9	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	67	4,6	1,8	8,7	2,0	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	75	4,6	2,1	8,9	2,1	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	90	4,6	2,8	9,1	2,2	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	112,5	4,5	3,4	9,3	2,3	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	142,5	4,5	3,9	9,4	2,4	0,3	0,1	0
10,8	0,40	SW	0,7	0,6	0	237,5	4,5	4,7	9,6	2,5	0,4	0,2	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	10	8,8	0,7	6,8	1,0	0,2	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	27,5	7,0	1,0	7,0	1,1	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	37	6,8	1,2	7,2	1,2	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	45	6,8	1,6	7,4	1,3	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	56,5	6,7	2,2	7,6	1,4	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	67	6,7	2,6	7,8	1,5	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	75	6,7	3,1	8,1	1,6	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	90	6,7	4,0	8,3	1,7	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	112,5	6,6	4,9	8,5	1,9	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	142,5	6,6	5,7	8,7	2,0	0,3	0,1	0
10,8	0,38	SW	0,7	0,6	0	237,5	6,6	6,8	8,9	2,1	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	10	10,2	0,8	6,4	0,9	0,2	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	27,5	8,2	1,2	6,6	0,9	0,2	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	37	8,0	1,4	6,8	1,0	0,2	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	45	8,0	1,9	7,0	1,1	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	56,5	7,9	2,6	7,2	1,2	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	67	7,9	3,1	7,4	1,3	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	75	7,9	3,6	7,7	1,5	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	90	7,9	4,8	7,9	1,6	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	112,5	7,9	5,8	8,2	1,7	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	142,5	7,8	6,7	8,4	1,8	0,3	0,1	0
10,8	0,36	SW	0,7	0,6	0	237,5	7,8	8,1	5,6	0,5	0,2	0,0	0

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	10	15,1	1,1	5,8	0,6	0,2	0,0	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	27,5	13,0	1,8	6,0	0,7	0,2	0,0	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	37	12,8	2,2	6,2	0,8	0,2	0,0	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	45	12,8	2,9	6,4	0,9	0,2	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	56,5	12,7	4,0	6,7	1,0	0,2	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	67	12,7	4,8	6,9	1,1	0,3	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	75	12,7	5,7	7,2	1,2	0,3	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	90	12,7	7,5	7,4	1,3	0,3	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	112,5	12,6	9,3	7,7	1,4	0,3	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	142,5	12,5	10,6	7,9	1,6	0,3	0,1	0
10,8	0	SW	0,7	0,6	0	237,5	12,5	12,9	6,0	0,6	0,2	0,0	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	10	5,3	0,4	11,9	3,0	0,5	0,4	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	27,5	4,0	0,6	12,1	3,1	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	37	3,9	0,7	12,3	3,2	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	45	3,9	1,0	12,4	3,2	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	56,5	3,9	1,3	12,5	3,3	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	67	3,9	1,5	12,6	3,4	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	75	3,9	1,8	12,8	3,5	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	90	3,9	2,4	12,9	3,5	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	112,5	3,9	3,0	13,0	3,6	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	142,5	4,0	3,5	13,1	3,7	0,5	0,5	0
10,8	0,40	CW	0,9	0,9	0	237,5	3,9	4,2	13,2	3,7	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	10	7,1	0,5	11,3	2,7	0,5	0,4	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	27,5	5,7	0,9	11,5	2,8	0,5	0,4	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	37	5,6	1,0	11,6	2,8	0,5	0,4	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	45	5,6	1,3	11,8	2,9	0,5	0,4	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	56,5	5,6	1,8	11,9	3,0	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	67	5,6	2,2	12,1	3,1	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	75	5,6	2,6	12,2	3,2	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	90	5,6	3,4	12,4	3,2	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	112,5	5,7	4,2	12,5	3,3	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	142,5	5,8	5,0	12,7	3,4	0,5	0,5	0
10,8	0,38	CW	0,9	0,9	0	237,5	5,7	6,0	12,8	3,5	0,5	0,5	0

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	10	8,2	0,6	11,1	2,5	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	27,5	6,7	1,0	11,2	2,6	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	37	6,6	1,2	11,4	2,7	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	45	6,5	1,5	11,5	2,8	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	56,5	6,5	2,1	11,7	2,9	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	67	6,5	2,5	11,8	2,9	0,5	0,4	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	75	6,5	3,0	12,0	3,0	0,5	0,5	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	90	6,4	3,9	12,1	3,1	0,5	0,5	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	112,5	6,5	4,8	12,3	3,2	0,5	0,5	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	142,5	6,5	5,6	12,5	3,3	0,5	0,5	0
10,8	0,36	CW	0,9	0,9	0	237,5	6,8	7,1	10,5	2,2	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	10	12,0	0,9	10,7	2,3	0,4	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	27,5	10,4	1,5	10,8	2,4	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	37	10,3	1,8	11,0	2,5	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	45	10,2	2,4	11,1	2,6	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	56,5	10,2	3,2	11,3	2,6	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	67	10,2	3,9	11,5	2,7	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	75	10,2	4,6	11,6	2,8	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	90	10,2	6,0	11,8	2,9	0,5	0,4	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	112,5	10,3	7,6	12,0	3,0	0,5	0,5	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	142,5	10,4	8,8	12,2	3,1	0,5	0,5	0
10,8	0	CW	0,9	0,9	0	237,5	10,8	11,1	10,8	2,4	0,5	0,4	0
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	10	3,9	0,3	14,5	3,2	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	3,0	0,5	14,6	3,4	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	37	3,0	0,6	14,7	3,4	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	45	2,9	0,7	14,8	3,5	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	2,9	1,0	14,9	3,6	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	67	2,9	1,2	14,9	3,6	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	75	3,0	1,4	15,0	3,7	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	90	2,9	1,8	15,1	3,8	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	3,0	2,3	15,2	3,9	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	3,1	2,7	15,2	4,0	0,9	1,5	0,3
10,8	0,40	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	3,1	3,2	15,3	4,0	0,9	1,6	0,3

N, kW	PC ₃ H ₈ , MPa	Type of wire	Si in wire, wt %	Ti in wire, wt %	Y in wire, wt %	dp, mkm	r, %	R, %	Cr in coating, wt %	Al in coating, wt %	Si in coating, wt %	Ti in coating, wt %	Y in coating, wt %
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	10	5,3	0,4	14,1	2,9	0,9	1,4	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	4,2	0,6	14,2	3,0	0,9	1,4	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	37	4,2	0,8	14,3	3,0	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	45	4,2	1,0	14,4	3,1	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	4,4	1,4	14,5	3,2	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	67	4,2	1,6	14,6	3,3	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	75	4,2	2,0	14,7	3,4	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	90	4,2	2,5	14,8	3,5	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	4,3	3,2	14,9	3,6	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	4,5	3,9	15,0	3,6	0,9	1,5	0,3
10,8	0,38	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	4,5	4,6	15,0	3,7	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	10	6,1	0,5	14,0	2,7	0,9	1,4	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	5,0	0,7	14,1	2,8	0,9	1,4	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	37	5,0	0,9	14,2	2,9	0,9	1,4	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	45	5,0	1,2	14,3	2,9	0,9	1,4	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	5,0	1,6	14,4	3,0	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	67	5,0	1,9	14,4	3,1	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	75	5,1	2,3	14,6	3,2	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	90	5,1	3,0	14,6	3,3	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	5,2	3,9	14,7	3,4	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	5,3	4,6	14,8	3,5	0,9	1,5	0,3
10,8	0,36	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	5,3	5,5	13,6	2,3	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	10	9,9	0,7	13,7	2,5	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	27,5	8,6	1,2	13,8	2,5	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	37	8,7	1,5	13,9	2,6	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	45	8,6	2,0	14,0	2,7	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	56,5	8,7	2,7	14,1	2,8	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	67	8,8	3,3	14,2	2,9	0,9	1,4	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	75	8,9	4,0	14,3	3,0	0,9	1,5	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	90	8,8	5,2	14,4	3,1	0,9	1,5	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	112,5	9,1	6,7	14,5	3,2	0,9	1,5	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	142,5	9,4	8,0	14,6	3,3	0,9	1,5	0,3
10,8	0	CW	1,3	2,6	0,5	237,5	9,4	9,6	13,8	2,5	0,9	1,4	0,3

Приложение Б**Акт о внедрении результатов диссертационной работы**

ООО «Уральский институт сварки - металлургия»
(ООО «УИС-металлургия»)

Юридический адрес: 620012, Екатеринбург, ул. Краснознаменная, 4А, оф. 13
Почтовый адрес: 620012, Екатеринбург, ул. Краснознаменная, 4А, оф. 13
тел/факс +7(343) 3759569, yukorobov@gmail.com
ОГРН 1116673002984 ИНН 6673231404 КПП 667301001

АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Невежина С.В.
«Совершенствование состава проволок для дуговой металлизации
жаростойких покрытий на основе нейросетевого моделирования»

В направлении повышения ресурса деталей, подвергающихся воздействию высокотемпературной коррозии выполнен ряд разработок, в которых принимал участие Невежин Станислав Владимирович. Его доля участия составила:

- заявка на патент России от 19.01.2012 номер 2012101882 - 40%;
- ТУ 1274-003-44134150-14 - 40%;
- технология изготовления порошковой проволоки ППМ-7 -70%;
- технология нанесения покрытий из порошковой проволоки ППМ-7 методом активированной дуговой металлизации - 60%.

Заместитель директора
ООО «УИС-металлургия»



А.В. Семенова Семенова А.В.

Приложение В

Отзыв о внедрении результатов диссертационной работы

ООО НПП ТСП

нам доверяют с 1988г.



Технологические разработки в области Сварочного Производства, упрочняющих технологий.

Поставка, ремонт и техническое обслуживание современного сварочного оборудования.

Газотермическое напыление и наплавка. Производство машиностроительной продукции.

г. Екатеринбург, ул. Студенческая, 51, тел./факс: (343) 374-01-32, 375-49-69

Для писем: 620100, г. Екатеринбург, а/я 914

E-mail : mail@nptsp.ru Web-site : www.nptsp.ru

Руководителю

ООО «Уральский институт сварки - металлургия»

Уважаемые коллеги,

Анализ показал большую заинтересованность наших постоянных партнеров - энергетических предприятий России - в повышении ресурса оборудования, работающего в условиях высокотемпературной коррозии и износа. В частности, необходимы надежные и экономичные альтернативы имеющимся вариантам повышения срока службы труб топочных экранов и пароперегревателей; лопаток и корпусов циклонов, дутьевых вентиляторов, дымососов; валов и гнезд подшипников дымососов и циркуляционных насосов тепловых электростанций.

Наш опыт указывает, что для повышения ресурса данных деталей эффективно применение активированной дуговой металлизации, что позволяет обеспечить стабильное качество покрытий при снижении, относительно альтернатив, затрат по их получению. Однако внедрение указанной технологии сдерживается отсутствием порошковых проволок для нанесения покрытий с требуемой коррозионной и износостойкостью.

В настоящее время мы изготовили опытные детали - трубы змеевиков экономайзеров с металлизационным покрытием - по разработанной Вами технологии с применением предоставленной Вами порошковой проволоки марки ППМ-7 ТУ 1274-003-44134150-14. Указанные детали преданы на Ириклинскую ГРЭС и проходят в настоящее время испытания при температуре до 500°C и наличии агрессивных сред.



Кочугов С.П.