



*Data of thermodynamic modeling of balanced structure of powders of the mechanically alloyed thermo-reactive compositions, dependences of powders heating and structure of coverings on temperature of plasma stream, and also the results of optimization of spatter process are given.*

Ф. Г. ЛОВШЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет», Г. Ф. ЛОВШЕНКО, БНТУ,  
Б. Б. ХИНА, ГНУ «ФТИ НАН Беларуси»,  
З. М. ЛОВШЕНКО, А. С. ФЕДОСЕНКО, ГУ ВПО «Белорусско-Российский университет»

УДК 669.017

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЛАЗМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ТЕРМОРЕАГИРУЮЩИХ ПОРОШКОВ

### Введение

Одним из необходимых условий, обеспечивающим комплекс физико-механических свойств газотермических покрытий, включая и плазменные, в большинстве случаев является их высокая плотность. Для ее достижения напыляемые частицы при столкновении с обрабатываемой деталью должны обладать высокой пластичностью и достаточной скоростью, что имеет место при их полном или частичном расплавлении в плазменном потоке. С другой стороны, обработка не должна приводить к нагреву поверхности детали до температур, изменяющих ее структуру и свойства. Одним из путей решения проблемы является применение терморезагирующих композиционных порошков, разогрев которых в плазменной струе инициирует экзотермические реакции, обеспечивающие поддержание высокой температуры частиц на большем расстоянии от сопла, что позволит повысить качество покрытий при одновременном снижении температуры нагрева детали высокотемпературными газами. При этом, как правило, используют конгломерированные и/или плакированные порошковые композиции, содержащие оксиды с высоким значением термодинамического потенциала образования, например,  $WO_3$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $CuO$ ,  $Cu_2O$  и металлы, один из которых имеет высокое сродство к кислороду. В качестве последнего наиболее часто применяется алюминий. Термически активируемая окислительно-восстановительная реакция в этом случае описывается выражением:



При стехиометрическом соотношении реагирующих веществ в приведенных выше системах расчетная адиабатическая температура реакции ( $T_{ад} = Q/C_p$ ) достигает 3000–3500 К. Одним из методов повышения прочности конгломерированных частиц систем «алюминий – оксид», в значительной мере определяющей полноту взаимодействия между компонентами и технологичностью процесса нанесения покрытий, является их плакирование металлами. В качестве последних чаще всего используется никель. Дополнительную активацию процесса вызывает введение в шихту на стадии ее конгломерирования ряда хлоридов и фторидов, создающих при их разложении в капсуле из плакирующей оболочки избыточное давление. В этом случае экзотермические реакции, включая и взаимодействие алюминия с металлом оболочки, в основном заканчиваются в плазменной струе на дистанции 40–80 мм. Однако во всех композициях, включая и системы стехиометрического состава, фазовый состав полученных покрытий отличается от равновесного прежде всего наличием исходных компонентов. Это обусловлено недостатками, характерными для применяющихся способов конгломерирования и плакирования, определяющих низкую прочность связи конгломерированной частицы как с плакирующим покрытием, так и между ее компонентами, а также неоднородность по химическому составу, высокую остаточную пористость, отсутствие ювенильного контакта между составляющими композиционной частицы. Кроме того, приведенная технология получения терморезагиру-

ющих композиционных порошков является сложной, дорогостоящей и экологически вредной. Несмотря на это, она нашла некоторое промышленное применение. Наиболее известны композиции на основе систем «Al–WO<sub>3</sub>–Ni», «Al–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ni» [1].

Недостатки технологий, основанных на конгломерировании и/или плакировании, ставят перед необходимостью создания перспективных методов изготовления новых композиционных термореагирующих порошков, а также оптимизации режимов получения покрытий из них. При этом большой интерес представляют многокомпонентные порошки, позволяющие в широких пределах регулировать экзотермический эффект, фазовый состав, структуру и свойства покрытий.

Существенный прогресс в создании композиционных порошков различного функционального назначения, включая и порошки для напыления, может быть достигнут применением механического легирования [2, 3]. Эта технология является универсальной, простой, экологически безопасной и лишена всех недостатков, характерных для приведенных выше методов. Механическое легирование заключается в обработке в энергонапряженной мельнице шихты, состоящей из смеси порошков. В результате образуются композиционные частицы – гранулы. На начальном этапе обработки, как правило, преобладает разрушение, в последующем – агломерация и сварка, в результате протекания которых средний размер гранул непрерывно увеличивается. На стадии образования гранулы достаточно рыхлые, со значительным количеством пор и несплошностей. В дальнейшем поры практически исчезают. На определенном этапе обработки между сваркой и разрушением устанавливается динамическое равновесие, размер гранул стабилизируется и в зависимости от состава шихты и условий механического легирования может изменяться и находиться в пределах 5–500 мкм. Сформировавшиеся композиционные частицы однородны по химическому составу. Размер исходных компонентов или продуктов их взаимодействия, как правило, не превышает 0,1 мкм. Они являются устойчивыми образованиями и не разрушаются при дальнейшей переработке в изделие или получении покрытий газотермическими методами, включая плазменный.

В зависимости от интенсивности протекания механически активируемых фазовых превращений различают механическое и реакционное механическое легирование. В первом случае при обработке шихты в энергонапряженной мельнице имеют место диспергирование и связывание исходных компонентов в композицию, не сопровождающиеся

заметным взаимодействием между ними и не вызывающие изменение фазового состава. При реакционном механическом легировании получают развитие механически активируемые фазовые превращения, получившие название механохимического синтеза. Это явление наблюдается при определенных режимах обработки в энергонапряженных аппаратах – механореакторах шихты, содержащей компоненты, способные, исходя из термодинамики равновесных процессов, взаимодействовать друг с другом. Величина механически синтезированных фаз составляет 5–20 нм и они, как правило, находятся в аморфизированном состоянии. Полнота протекания механически активируемых фазовых превращений определяется как природой реагирующих компонентов, так и условиями обработки шихты в механореакторе и может регулироваться в широких пределах. При этом процесс взаимодействия между компонентами, как правило, не завершается и механически легированные композиции являются термодинамически неравновесной системой. Нагрев приводит к протеканию в них термически активируемых превращений, приближающей их фазовый состав композиции к равновесному.

Композиционные порошки, полученные методом реакционного механического легирования, имеют субмикроструктурный тип структуры основы с размером зерен менее 200 нм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм, границы между которыми стабилизированы наноразмерными включениями синтезированных упрочняющих фаз. Они являются наноструктурными композиционными дисперсно-упрочненными материалами. При этом структура и фазовый состав механически легированных порошков в значительной мере наследуются газотермическими покрытиями, получаемыми из них [3].

#### **Исходные составы композиций, методика термодинамического моделирования**

Для получения механически легированных термореагирующих дисперсно-упрочненных порошков представляют интерес системы «основной металл – O, C, N в комплексе или в отдельности – металл, имеющий высокое сродство к O, C, N», в которых в процессе реализации технологии – на стадиях механического легирования и нанесения покрытия происходит ряд механически и термически активируемых превращений, конечными продуктами которых являются оксиды, карбиды, нитриды – соединения, обладающие высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига. При этом наиболее эффективны оксиды. В данном случае в качестве металла, имеющего высокое сродство к кислороду и кислородосодер-

жащим соединениям, перспективны алюминий и оксиды железа, никеля, молибдена соответственно [3].

Основой исследованных систем являлись железо и никель, а также композиция, состоящая из порошков оксидов алюминия и титана. Последняя перспективна для создания керамических покрытий, основные недостатки которых (плохая сцепляемость со сталью и высокая хрупкость) могут быть устранены применением композиционных порошков, содержащих никель и алюминий. Исходные составы порошковых композиций приведены в таблице.

**Исходные составы реакционно-способных порошковых систем и равновесный и фазовый составы при высоких температурах по данным термодинамического моделирования**

Номер композиции	Исходный состав, мас. %	Равновесный состав при $T_{ad}$	Матрица
Системы на основе железа			
1	$(1-x)\text{Fe} + x(74,745\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 25,255\% \text{Al} \rightarrow 52,28\% \text{Fe} + 47,72\% \text{Al}_2\text{O}_3); x = 0,3$	$\text{Fe}(s,m) + \text{Al}_2\text{O}_3(s,m)$	Железо
2	$(1-x)[(72 - 52,28x/(1-x))\% \text{Fe} + 10\% \text{Ni} + 18\% \text{Cr}] + x(74,745\% \text{Fe}_2\text{O}_3 + 25,255\% \text{Al} \rightarrow 52,28\% \text{Fe} + 47,72\% \text{Al}_2\text{O}_3); x = 0,27$	$\text{Fe-Ni-Cr}(s,m) + \text{Al}_2\text{O}_3(s,m)$	Сталь типа 12X18H10
Системы на основе никеля			
3	$(1-x)\text{Ni} + x(75,4\% \text{Ni}_2\text{O}_3 + 24,6\% \text{Al} \rightarrow 53,52\% \text{Ni} + 46,48\% \text{Al}_2\text{O}_3); x = 0,2$	$\text{Ni}(m) + \text{Al}_2\text{O}_3(s,m)$	Никель
4	$(1-x)[(80 - 53,52x/(1-x))\% \text{Ni} + 20\% \text{Cr}] + x(75,4\% \text{Ni}_2\text{O}_3 + 24,6\% \text{Al} \rightarrow 53,52\% \text{Ni} + 46,48\% \text{Al}_2\text{O}_3); x = 0,18$	$\text{Ni-Cr}(s,m) + \text{Al}_2\text{O}_3(s,m)$	Нихром типа X20H80
Система на основе оксида алюминия			
5	$78\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\% \text{TiO}_2 + 10\% \text{Ni}$	$\text{Al}_2\text{O}_3(s,m) + \text{TiO}_2(s,m) + \text{Ni}(s,m)$	$\text{Al}_2\text{O}_3$

Примечание: s – твердый (solid), m – расплав (melt); подчеркнут металл-основа матрицы.

В системах на основе металлов соотношение в исходной шихте между реагирующими компонентами – алюминием и оксидом при условии образования оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствует стехиометрическому. Основные исследования в работе выполнены на композициях с суммарным содержанием приведенных выше компонентов  $x$  (см. таблицу), при превышении которого, согласно термодинамическим расчетам, в процессе обработки шихты в механореакторе в индивидуальных частицах теоретически возможно протекание экзотермического взаимодействия в режиме теплового взрыва.

Однако при расчетах не учитывалась вероятность образования перколяционных кластеров, обес-

печивающих непрерывный контакт между ювенильными поверхностями реакционноспособных частиц, являющийся необходимым условием распространения волны СВС [4]. Только в этом случае теплота, выделяющаяся при горении одной частицы, способна обеспечить подогрев другой частицы до температуры зажигания  $T_{ig}$  ( $T_{ig} < T_{ad}$ , где  $T_{ad}$  – адиабатическая температура СВС в данной системе) [5]. С учетом того, что реакционное механическое легирование в металлических системах получает развитие при степени заполнения камеры 70–80% и объемном отношении рабочих тел и шихты не менее 6, причем большая часть шихты может считаться «инертной» добавкой, выполнение этого условия при производстве конструкционных материалов маловероятно. Многократные экспериментальные исследования авторов однозначно показали, что концентрация реагирующих элементов в системах с образованием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 раз [3]. Это однозначно позволяет сделать важный с точки зрения технологии вывод о возможности изменения в широком интервале состава механически легированных терморреагирующих порошков для газотермических покрытий. Приведенные результаты расчета справедливы для сформировавшейся композиционной частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного воздействия на них рабочих тел.

В работе для термодинамического моделирования превращений в многокомпонентных композиционных частицах для плазменного напыления и определения температуры их адиабатического разогрева использована универсальная программа АСТРА-4, [6, 7]. Поиск равновесного состава гетерофазной многокомпонентной системы в этом случае осуществляется путем нахождения локального экстремума энтропии при наличии ограничений (условие сохранения массы каждого элемента и полной внутренней энергии системы) при заданном исходном составе и термодинамическом режиме (изобарно-изотермическом, изохорно-изотермическом, адиабатическом и др.). Для изобарно-изотермических условий это эквивалентно поиску состояния, отвечающему условию минимума потенциала Гиббса изолированной системы. В термодинамической базе данных системы АСТРА-4 находится информация о термодинамических свойствах (зависимость  $\Delta G_T$  от температуры с учетом фазовых превращений) многих неорганических веществ и имеется возможность ее пополнения.

Этот метод термодинамического моделирования многокомпонентных многофазных систем, ко-

торый широко применяют в последние годы в химии и химической технологии, теплофизике процессов горения, металлургии и материаловедении и других областях науки и техники [8]. Термодинамическое моделирование было ранее использовано нами для анализа процессов синтеза новых материалов методом СВС [9], получения многокомпонентных защитных покрытий на сталях методом химико-термической обработки [10] и процессов фазообразования при реакционном механическом легировании различных систем [3].

При термодинамическом моделировании рассчитывали равновесное состояние систем и максимально достижимую температуру  $T_{ad}$  при протекании экзотермических реакций в порошковых частицах для адиабатического режима, т. е. без учета теплопотерь в окружающую среду, при атмосферном давлении  $P = 98$  кПа (1 техническая атмосфера) с учетом нагрева исходной шихты в плазменной струе до различных температур  $T_0$ . Величину  $T_0$  варьировали в широких пределах:  $T_0 = 300\text{--}2800$  К. При этом при вводе исходных данных в программу АСТРА-4 задавали энтальпию каждого реагента при температуре  $T_0$ ,  $\Delta H^0(T_0)$ , которую предварительно рассчитывали с учетом зависимости теплоемкости вещества от температуры  $c_p(T)$ :

$$\Delta H^0(T_0) = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_0} c_p(T) dT, \quad (1)$$

$$c_p(T) = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 + c_{-2} T^{-2}, \quad (2)$$

где  $c_0$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  и  $c_{-2}$  – константы, известные из справочной литературы по термодинамическим свойствам веществ [11–17].

В случае, когда при высоких температурах образуется многокомпонентный расплав, для термодинамического моделирования использовали так называемую модель идеального раствора продуктов взаимодействия [18, 19]. Расчеты показали, что в данных системах равновесный состав и адиабатическая температура изменяются незначительно по сравнению со случаями, когда эта модель не использовалась.

### Результаты расчетов и их обсуждение

#### Системы на основе железа (составы 1, 2).

Результаты термодинамического моделирования для составов на основе железа показаны на рис. 1, 2. Для состава 1 (рис. 1) в системе протекает экзотермическая реакция  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Без подогрева, т. е. при  $T_0 = 298$  К, адиабатическая температура взаимодействия соответствует точке плавления железа. При этом на кривой зависимости  $T_{ad}$  от  $T_0$  наблюдается плато до  $T_0 = 600$  К, что связано с затратой энтальпии системы на плавление железа. После полного расплавления с увеличением  $T_0$  происходит рост адиабатической температуры взаимодействия. Следующее плато при  $T = T_m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 2327$  К обусловлено плавлением продукта реакции – оксида алюминия. Дальнейшее повышение температуры возможно только после полного расплавления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При  $T_{ad} > 2900$  К (т. е. при  $T_0 > 1850$  К) имеет место испарение жидкого железа из расплава  $\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$ . При этом наблюдается выполаживание линии  $T_{ad}(T_0)$ , что связано с затратой теплоты на испарение жидкого железа. Таким образом, при использовании данного состава для напыления защитных покрытий нежелательно допускать разогрев частиц в плазменной

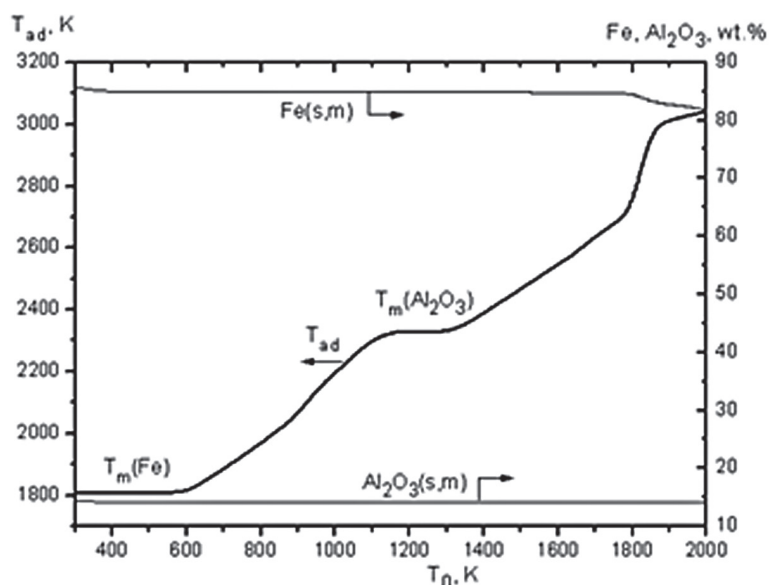


Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования для композиции 1: зависимость адиабатической температуры частиц  $T_{ad}$  и равновесного состава при  $T_{ad}$  от температуры подогрева  $T_0$



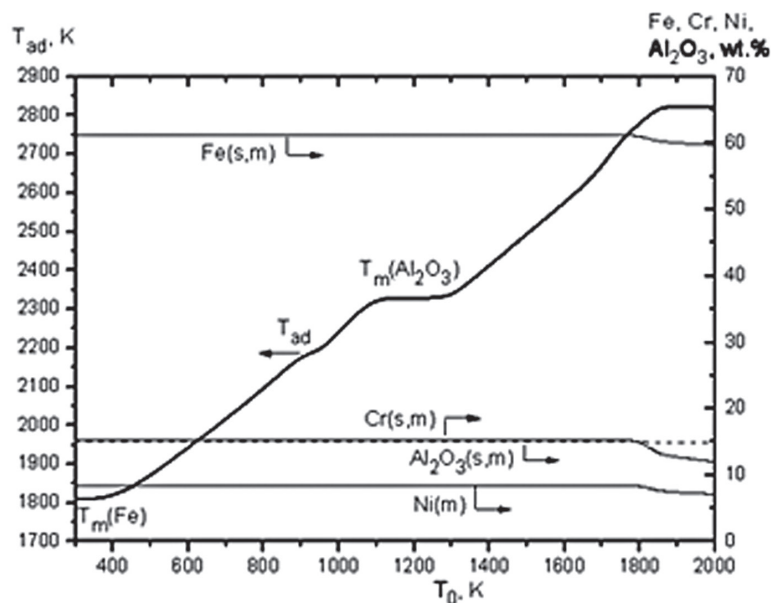


Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования для композиции 2: зависимость адиабатической температуры частиц  $T_{ad}$  и равновесного состава при  $T_{ad}$  от температуры подогрева  $T_0$

струе (за счет как нагрева от газовой фазы, так и внутреннего тепловыделения) до температуры выше 2900 К, поскольку при этом часть железа будет потеряна в результате испарения, что приведет к изменению состава получаемого покрытия.

Результаты термодинамического моделирования для композиции 2 приведены на рис. 2. В ней протекает экзотермическая термитная реакция  $Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$ . При малой температуре подогрева ( $T_0 = 298\text{--}400$  К) адиабатическая температура соответствует точке плавления железа, т. е. оно частично расплавлено, при этом никель ( $T_m(Ni) = 1728$  К  $<$   $T_m(Fe) = 1809$  К) уже находится в жидком состоянии. После полного расплавления железа повышение  $T_0$  приводит к подъему адиабатической температуры системы  $T_{ad}$ . Перегиб на кривой  $T_{ad}(T_0)$  при  $T_0 = 900$  К связан с затратой энтальпии системы на плавление хрома при  $T = T_m(Cr) = 2180$  К, т. е. выше этой температуры в равновесном состоянии находятся расплав на основе железа и твердые включения  $Al_2O_3$ . Дальнейший нагрев приводит к появлению плато на линии  $T_{ad}(T_0)$  при  $T = T_m(Al_2O_3) = 2327$  К, что обусловлено расходом теплоты на плавление оксида алюминия и при  $T_0 > 1300$  К в системе имеется многокомпонентный расплав Fe-Ni-Cr +  $Al_2O_3$ . Выполаживание на зависимости  $T_{ad}$  от  $T_0$  при высоких температурах ( $T_0 \geq 1850$  К, при этом  $T_{ad} = 2821$  К) связано с интенсивным испарением компонентов металлического расплава, что требует значительного расхода энтальпии системы. Таким образом, для предотвращения потери части металлической матрицы из-за высокотемпературного испарения температу-

ра подогрева частиц композиционного порошка в плазменной струе не должна превышать 1800 К (т. е. максимальная температура частиц должна быть ниже 2820 К).

Следует отметить, что при термодинамическом моделировании в адиабатическом режиме не учитывается теплообмен с газовой струей. Как отмечено выше, на начальном (прилегающем к соплу плазмотрона) участке происходит нагрев частиц, который приводит к инициации экзотермической реакции в частицах, а на более далеких участках из-за теплопотерь в окружающую среду газовая струя остывает. Вследствие высокого коэффициента теплообмена между газовой фазой и частицами происходит остывание последних. Гетерогенные экзотермические реакции в частицах в неизотермических условиях протекают не мгновенно, а лимитируются кинетикой диффузии через прослойку твердого продукта (когда температура не превышает точку плавления наиболее легкоплавкого компонента) или диффузией в расплаве и кристаллизацией зерен тугоплавкого продукта из многокомпонентной жидкой фазы [20–23]. Следовательно, реагирование и соответственно тепловыделение в частице протекает по мере ее движения в плазменной струе. В связи с этим открывается возможность подобрать параметры процесса (мощность плазмотрона, скорость струи, расход газа и порошка) так, чтобы максимальная температура частиц (но не выше указанных пределов) достигалась непосредственно перед столкновением с подложкой, а нагрев последней самой газовой струей был бы небольшим.

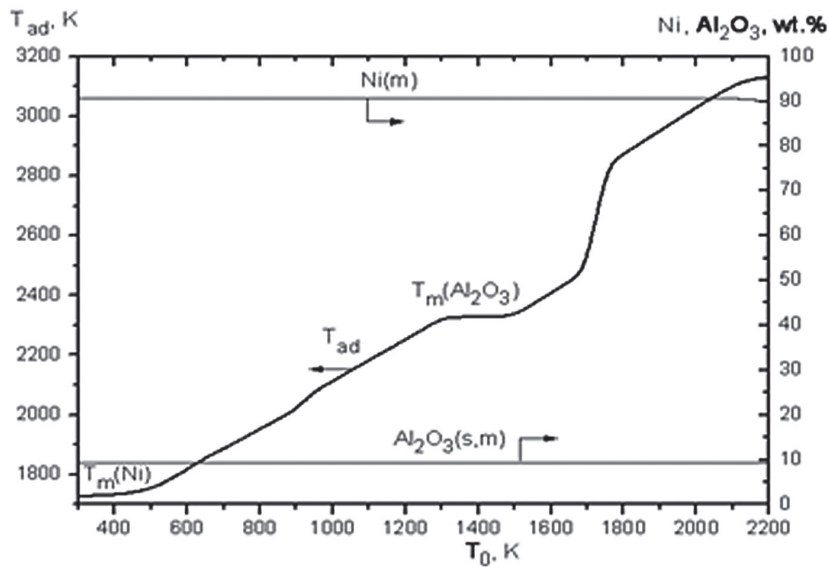


Рис. 3. Результаты термодинамического моделирования для композиции 3: зависимость адиабатической температуры частиц  $T_{ad}$  и равновесного состава при  $T_{ad}$  от температуры подогрева  $T_0$

**Системы на основе никеля (составы 3, 4).**

В композиции 3 (см. таблицу) источником внутреннего тепловыделения в частицах является реакция восстановления закиси никеля алюминием:  $Ni_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Ni + Al_2O_3$ . При незначительном внешнем подогреве ( $T_0 = 298-400$  К) адиабатическая температура равна точке плавления никеля,  $T_{ad} = T_m(Ni) = 1728$  К (рис. 3). Дальнейшее повышение  $T_{ad}$  с ростом  $T_0$  происходит после полного расплавления никеля. При последующем нагреве выше 1300 К имеется плато на зависимости  $T_{ad}$  от  $T_0$  ( $T_{ad} = T_m(Al_2O_3) = 2327$  К), которое обусловлено плавлением оксида алюминия и после его полного

расплавления происходит дальнейшее повышение температуры частицы (рис. 3). При высоких температурах ( $T_{ad} > 3100$  К, т. е. при  $T_0 > 2100$  К) начинается испарение жидкого никеля, что выражается в замедлении роста адиабатической температуры. Таким образом, по данным термодинамического моделирования, для данной композиции температура нагрева частиц в плазменной струе не должна быть выше 3100 К, чтобы предотвратить испарение никеля.

Следует отметить, что для состава 3 результаты термодинамического моделирования приближенно описывают поведение системы, поскольку

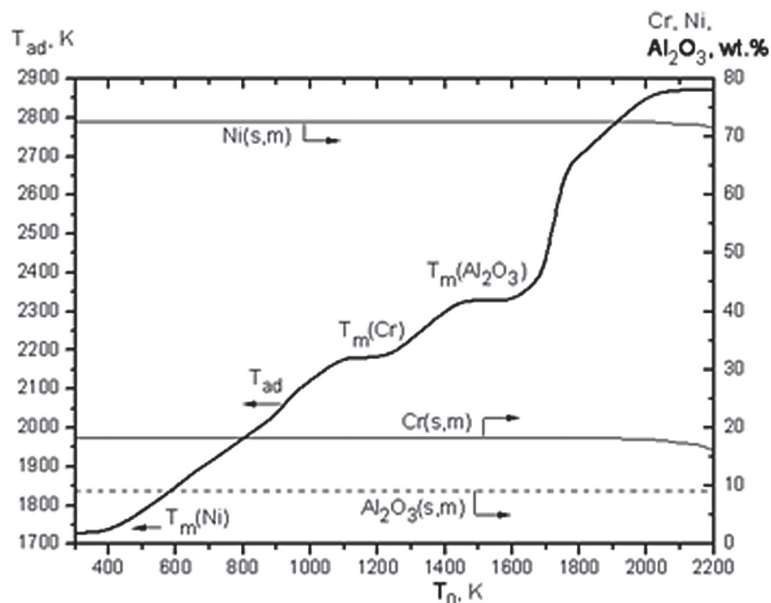


Рис. 4. Результаты термодинамического моделирования для композиции 4: зависимость адиабатической температуры частиц  $T_{ad}$  и равновесного состава при  $T_{ad}$  от температуры подогрева  $T_0$

в справочной литературе [11–17, 24] отсутствуют данные по температурной зависимости теплоемкости закиси никеля  $Ni_2O_3$  и при расчетах она принята постоянной. Однако это соединение стабильно лишь при относительно низких температурах, поэтому данное допущение оказывает малое влияние на результаты термодинамического моделирования.

Результаты термодинамического моделирования для композиции 4 (см. таблицу) приведены на рис. 4. Здесь, как и в составе 3, источником внутреннего тепловыделения в частицах является гетерогенная реакция  $Ni_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Ni + Al_2O_3$ . Наблюдаемые горизонтальные площадки на зависимости  $T_{ad}$  от  $T_0$  соответствуют температурам плавления никеля ( $T_m(Ni) = 1728$  К при  $T_0 = 288–400$  К), хрома ( $T_m(Cr) = 2180$  К при  $T_0 \approx 1100–1200$  К) и оксида алюминия ( $T_m(Al_2O_3) = 2327$  К при  $T_0 \approx 1450–1620$  К). При высокой температуре частицы ( $T_{ad} > 2850$  К, что соответствует  $T_0 > 2000$  К) наблюдается плато на зависимости  $T_{ad}$  от  $T_0$ , которое обусловлено испарением хрома и никеля из металлического расплава.

Исходя из этого, максимальная температура композиционных частиц в плазменной струе не должна превышать 2800 К, чтобы предотвратить испарение металлических компонентов из расплавленной частицы и изменение состава получаемого покрытия.

Таким образом, согласно результатам исследований, максимальная температура разогрева  $T_{ad}$  в плазменной струе частиц порошков на основе железа и никеля, превышение которой приводит

к интенсивному испарению компонентов металлического расплава и нежелательному изменению составов получаемых покрытий, составляет 2800–3100 К, что имеет место при температуре подогрева  $T_0$  напыляемого материала в плазме, равной 1800–2100 К.

**Система на основе оксида алюминия (состав 5).**

В данной системе (см. таблицу), по данным термодинамического моделирования, в широком интервале температуры отсутствует экзотермическое взаимодействие и зависимость  $T_{ad}(T_0)$  вплоть до  $T = 2200$  К представляет собой прямую линию (рис. 5). При  $T > 1473$  К происходит образование твердой фазы  $Al_2TiO_5 = Al_2O_3 \cdot TiO_2$ , которая, согласно равновесной диаграмме состояния  $Al_2O_3-TiO_2$  [25], существует при  $T = 1200–1860$  °С (1473–2133 К). Соответственно уменьшается равновесная концентрация  $Al_2O_3$  и полностью исчезает соединение  $TiO_2$ .

Однако изменение энтальпии системы при этом незначительно. Образование сложного оксида  $NiAl_2O_4$ , который имеется в базе данных АСТРА-4, не происходит, оно термодинамически невыгодно в данной системе. При  $T > T_m(Al_2TiO_5) = 2133$  К наблюдается расплав состава  $Al_2TiO_5$ . При плавлении  $Al_2O_3$  имеется ступенька на линии  $T_{ad}(T_0)$ , связанная с затратой энтальпии. При дальнейшем повышении температуры подогрева  $T_0$  жидкость состава  $Al_2TiO_5$  исчезает, т. е. при высоких температурах термодинамически выгодно существование расплава  $Al_2O_3 + TiO_2$ , а не  $Al_2TiO_5$ . При этом на кривой  $T_{ad}(T_0)$  имеется ступенька при  $T_{ad} = 2740$  К, связанная с распадом расплава состава

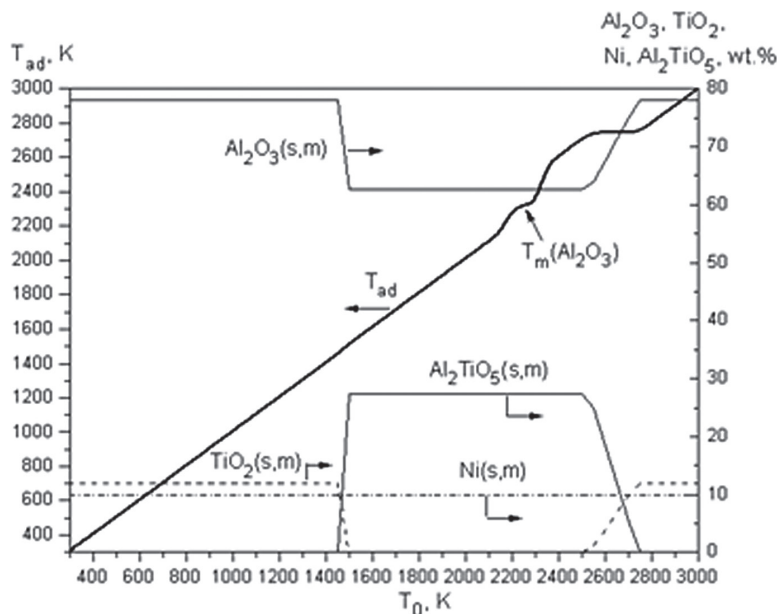


Рис. 5. Результаты термодинамического моделирования для композиции 5: зависимость адиабатической температуры частиц  $T_{ad}$  и равновесного состава при  $T_{ad}$  от температуры подогрева  $T_0$

ва  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Заметного испарения компонентов расплава в данных условиях не происходит, т. е. нет ограничения на температуру нагрева частиц в плазменной струе.

**Краткий анализ моделей нагрева и движения частиц в плазменной струе при напылении.**

На сегодняшний день имеются работы по моделированию тепловых процессов при плазменном напылении [26–30], которые основаны на молекулярно-кинетической теории газов и теории конвективного теплообмена [31, 32]. Однако, как показывает сравнение результатов расчетов по различным моделям с экспериментальными данными, между ними имеются существенные расхождения.

В работах [29, 30] для моделирования нагрева и ускорения частиц различных веществ в плазменной струе использованы упрощенные модели, в которых рассмотрен только конвективный и радиационный теплообмен между газовой фазой и частицами и не учитываются теплотери в окружающую среду. Так, в [29] использованы аналитические формулы для оценки максимальной скорости и частиц и температуры нагрева, при этом полученное выражение для текущей температуры частицы в каждой точке оси  $X$  не зависит от температуры газа в той же точке, а только от начальной температуры  $T_0$  (на выходе из сопла). Скорость частиц  $u_p$  в данной точке оси  $OX$  связана только со скоростью газовой фазы на выходе из сопла  $U_0$  и не зависит от текущей скорости газовой струи. Эти формулы справедливы при неявном допущении о том, что масса ускоряемых частиц в струе мала по сравнению с массой газа (так называемое приближение одиночной частицы). Для давлений меньше атмосферного в работах [29, 30] при использовании молекулярно-кинетической теории газов [31, 32] получены упрощенные уравнения для температуры и скорости частиц, не учитывающие также теплотери в окружающую среду, что является не явно принятым приближением к одиночной частице. Согласно результатам расчетов [29], для нагрева частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  диаметром 40 мкм в плазменной струе с начальной температурой  $T_0 = 12000$  К и начальной скоростью  $U_0 = 400$  м/с при массовом расходе порошка 32 г/мин температура частиц на расстоянии 22,5 см от среза сопла составляет 3500 К и их скорость  $u_p = 220$  м/с. При этом скорость монотонно возрастает с координатой  $X$ , а температура частиц достигает максимального значения на расстоянии около 10 см от среза сопла и далее остается на постоянном уровне ( $\approx 3500$  К).

Более точная модель, построенная в работе [30], дает аналогичные результаты. Так, частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$

диаметром 50–63 мкм в струе плазмотрона мощностью  $W = 30$  кВт при токе анода 6500 А с расходом порошка 19,7 г/мин нагреваются до температуры плавления (2327 К) на расстоянии около 10 см от среза сопла. Далее их температура остается постоянной. При этом скорость частиц непрерывно возрастает, достигая 240–260 м/с на расстоянии  $X = 22$  см.

Однако из физических соображений следует, что из-за конвективных и радиационных потерь тепла в окружающую среду как температура, так и скорость частиц в струе должна достигать некоторого максимума и далее снижаться. Это косвенно подтверждается экспериментальными данными по профилю температуры вдоль оси струи для плазмотрона с силой тока дуги 500 А (мощность не указана) при расходе аргона 1,8 м<sup>3</sup>/ч. По мере удаления от сопла температура незагруженной плазменной струи резко падает и на расстоянии  $X = 10$  см составляет около 1273 К [29]. Тогда из-за высокого коэффициента теплообмена между частицами и газовой фазой температура частиц также должна снижаться.

В работах [33–35] предложена более строгая модель теплопереноса, течения газовой фазы и движения частиц в плазменной струе применительно не к напылению покрытий, а к плазмохимическому реактору, когда струя движется внутри трубы. Как и при напылении, твердые частицы подаются в плазменную струю вблизи сопла плазмотрона и ускоряются в струе. При этом в отличие от работ [29, 30] учитываются конвективные и радиационные теплотери в окружающую среду (в данной ситуации – на внутреннюю стенку реактора). Более строго рассмотрен радиационный теплоперенос как для газа, так и для частиц – учитывается двумерная задача переноса излучения. Кроме того, принято во внимание то, что масса частиц в струе может быть соизмерима с массой газа. Таким образом, в работах [33–35] авторы отошли от приближения одиночной частицы, обычно применяемого в теории плазменного напыления [26–30]. При этом на нагрев частиц порошка расходуется существенная доля энтальпии плазменной струи, что может привести к снижению температуры последней. В этом более общем случае использовано также уравнение сохранения импульса, где учитывается торможение частиц из-за гидродинамического сопротивления, обусловленного трением между газом и частицами, которое возникает вследствие разницы скоростей газа и частиц в каждой точке оси  $X$ . Нелинейная сопряженная тепловая и гидродинамическая задача решалась численно в полной постановке без ис-



пользования упрощающих допущений, сделанных в работах [29, 30].

Результаты компьютерного моделирования для различных вариантов модели показали [34], что при прочих равных условиях учет воздействия частиц порошка на газовый поток приводит к существенному снижению как максимальной температуры частиц (на расстоянии 10 см от сопла), так и температуры на расстоянии 20–40 см от среза сопла плазмотрона (типичное расстояние до поверхности детали при плазменном напылении) – в 1,2–1,4 раза по сравнению с приближением одиночной частицы. Учет этого фактора обеспечивает также заметное падение скорости движения частиц в 1,4–1,5 раза. Снижение температуры газа и частиц по сравнению со случаем одиночной частицы обусловлено следующими теплофизическими факторами. В начальной зоне (вблизи среза сопла) происходит нагрев и ускорение порошковых частиц, вводимых в плазменную струю. Высокая скорость нагрева частиц обусловлена большим значением коэффициента конвективного теплообмена между газом и частицами. Далее из-за конвективных и радиационных теплопотерь в окружающую среду (в данном случае на стенку реактора) происходит остывание как газовой фазы, так и частиц. При этом температура частиц оказывается несколько выше, чем газа, что связано с более высокой теплоемкостью твердых или жидких веществ по сравнению с газовой фазой. Поскольку при загрузке струи порошком на нагрев последнего расходуется значительная часть энтальпии газовой струи, снижение температуры как газа, так и порошка (из-за высокого коэффициента теплообмена) при теплопотерях в окружающую среду происходит сильнее, чем в приближении одиночной частицы. Такой тепловой профиль струи качественно согласуется с экспериментальными данными, приведенными в [29].

Таким образом, наиболее распространенные приближенные модели, используемые для расчетов процессов плазменного напыления защитных покрытий [29, 30], дают существенно завышенные значения температуры и скорости частиц по сравнению с более сложной моделью [34], учитывающей больше физических факторов. Кроме того, из результатов расчетов [34, 35] следует, что поскольку при плазменном напылении покрытий имеет место остывание как газовой фазы, так и частиц по мере удаления от среза сопла, в ряде случаев целесообразно создать дополнительный источник тепловыделения внутри порошковых частиц путем введения в них веществ, способных к экзотермическому реагированию при нагреве.

Исходя из анализа приведенных выше моделей, можно сделать вывод, что результаты теоретических исследований не являются надежной основой для установления оптимальных условий реализации технологического процесса нанесения плазменных покрытий. В связи с этим в данной работе задача решалась экспериментальным методом.

**Оптимизация процесса плазменного напыления, структура и свойства покрытий.** Композиционные порошки для покрытий получали обработкой в механореакторе по оптимальному режиму [3] шихты, составы которой приведены в таблице. Результаты исследования механически активируемых структурных и фазовых превращений, имеющих место в порошковых композициях, приведены в [3, 36–41]. Продуктом обработки в механореакторе порошковых смесей на основе железа и никеля является гранулированная композиция, средний размер частиц которой зависит от состава исходной шихты и находится в пределах 30–50 мкм. Средний размер композиционных частиц на основе оксида алюминия не превышает 5 мкм. Все механически легированные порошки независимо от состава имеют однородное распределение элементов, нанокристаллический тип структуры с размером зерен основы менее 100 нм, состоящих из субзерен величиной менее 50 нм, стабилизированной дисперсными включениями упрочняющих фаз. Они являются неравновесными системами, в которых наряду с равновесными фазами существуют промежуточные соединения и исходные легирующие компоненты.

В отличие от композиционных порошков на основе металлов механически легированные порошки на основе оксида алюминия перед напылением дополнительно подвергали газотермической агломерации с последующим спеканием, целью которых являлось увеличение среднего размера частиц до 25 мкм, обеспечивающее их высокую текучесть.

Нанесения покрытий на образцы из стали 40Х, подвергнутой улучшению, осуществляли на плазмотроне оригинальной конструкции (аналог ПУН-1), работающего на воздушно-пропановой плазмообразующей смеси. Основные параметры процесса изменялись в следующих пределах: сила тока – 220–260 А, напряжение – 170–220 В, соотношение воздух/пропан – стехиометрическое, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 2,2–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 3–7 мм. Параметрами оптимизации являлись износостойкость и плотность покрытий. Испытания покрытий на износ проводились на модернизированной

ванной машине СМТ-1, оснащенной SCKD-системой для компьютерной обработки данных в условиях трения скольжения в минеральном масле с добавкой абразива  $Al_2O_3$  (корунд) фракции 10 мкм в количестве 10 об.%. Контртелом служил диск диаметром 45 мм и толщиной 10 мм из стали ШХ15, подвергнутый закалке и низкому отпуску (62HRC). К образцу площадью 2 см<sup>2</sup> прикладывали нагрузку, равную 120 Н. Скорость вращения контртела равнялась 500 об/мин. Путь испытания составлял 5000 м.

Согласно результатам проведенного исследования, значения факторов реализации процесса плазменного напыления механически легированных композиционных терморезирующих порошков на основе железа и никеля, обеспечивающих максимальную износостойкость покрытий, составляют: сила тока – 240–250 А, напряжение – 190–200 В, мощность – 45–49 кВт, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 3,1–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 4–5 мм. При получении покрытий из механически легированных композиционных порошков на основе оксида алюминия в отличие от приведенных

выше значений оптимальная дистанция напыления составляет 100–150 мм, диаметр трубки – 2,2–2,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 6–7 мм.

Типичные структуры покрытий из разработанных порошков, напыленных по оптимальному режиму и подвергнутых длительному травлению в «царской водке», приведены на рис. 6. Они имеют классическое пластинчатое строение, указывающее на то, что температура частиц, осаждаемых на основу, превышала температуру солидус. Средняя длина пластинок составляет 20–30 мкм, а толщина – 1–3 мкм. Они имеют хорошую сцепляемость между собой и основой. Покрытия в целом характеризуются высокой плотностью.

Покрытия, полученные из механически легированных композиционных порошков, наследуют субмикроструктурный тип структуры основы последних и материалы в целом по строению относятся к наноразмерным. При этом фазовый состав всех покрытий существенно отличается от равновесного [3,36–41]. Основой железных покрытий из механически легированной композиции 1 (см. таблицу) является мартенсит, композиции 2 –

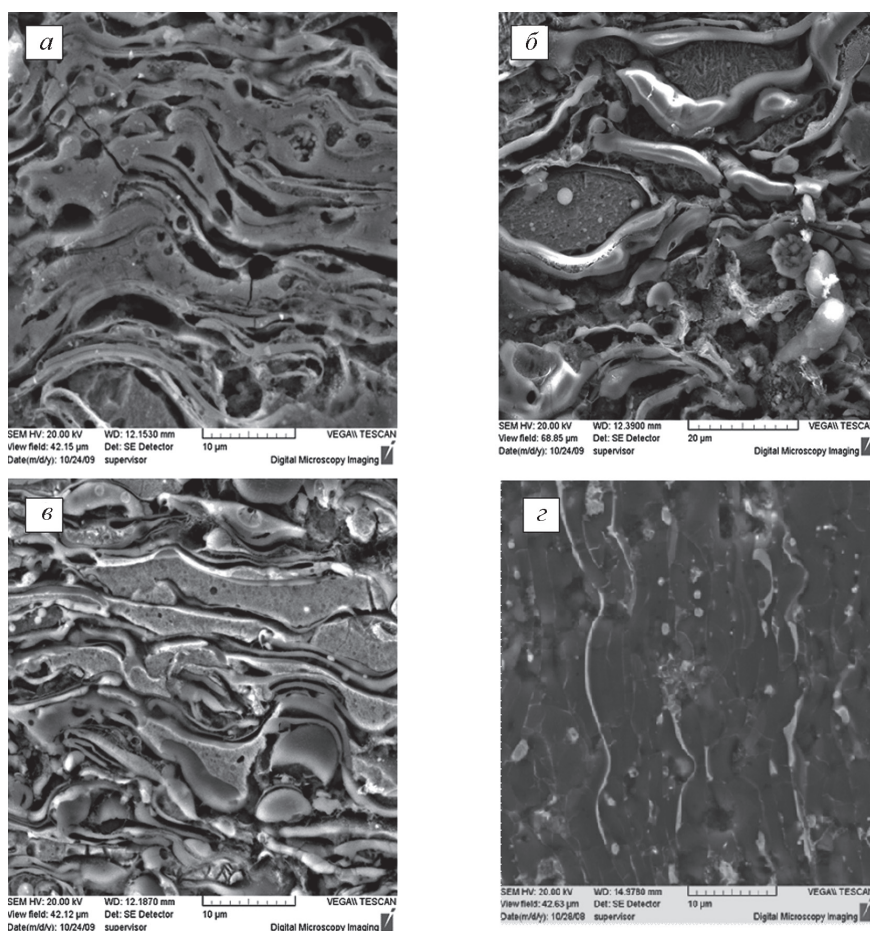


Рис. 6. Структура плазменных покрытий из механически легированных композиционных порошков на основе стали 12X18H10 (а), никеля (б), нихрома X20H80 (в), оксида алюминия (г) (СЭМ)

аустенит с дисперсными включениями мартенсита. Фазами, стабилизирующими и упрочняющими стальную основу, имеющую высокоразвитую границу зерен и субзерен, служат синтезированные в процессе производства порошков и напыления покрытия, наноразмерные включения оксидов, карбидов и интерметаллидов.

Основа никелевых покрытий из композиций 3 и 4 представляет собой твердый раствор легирующих элементов в матричном металле; упрочняющими фазами служат наноразмерные включения алюминидов никеля и оксидов алюминия различных модификаций. Кроме того, как в железных, так и в никелевых покрытиях присутствуют дисперсные включения оксидов основных металлов, образовавшихся в плазменном потоке. Разработанные покрытия имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное и дисперсное и определяющее их высокую износостойкость и жаропрочность в широком интервале температур, верхнее значение которых превышает  $0,7T_{пл}$  основы.

В покрытия, полученным плазменным напылением металлизированного методом механического легирования термонеутрального порошка исходного состава  $78\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 12\% \text{TiO}_2 - 10\% \text{Ni}$ , протекают термически активируемые превращения, обусловленные нагревом порошка в плазменной струе, заключающиеся в полиморфном превращении низкотемпературной модификации  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в высокотемпературную  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с последующей ее стабилизацией в результате протекания процессов, подобных закалке, и в образовании интерметаллидной фазы  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ . Кроме того, процесс напыления вызывает увеличение (практически в 4 раза) плотности дислокации, упорядоченное расположение которых (по границам блоков и субзерен) приводит к уменьшению размеров ОКР в 2 раза: с 25 нм в порошке до 12 нм в покрытии. Керамические покрытия на основе оксидов алюминия и титана сохраняют наноразмерный тип структуры металлизированного механически легированного композиционного порошка и характеризуются наличием тонких (менее 50 нм) прослоек легирующих металлов с нановключениями интерметаллидов  $\text{AlNi}$ ,  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и  $\text{FeAl}$ , окаймляющих частицы оксидов, поперечное сечение которых не превышает 1 мкм. В продольном сечении покрытия частицы оксидов диаметром менее 10 мкм имеют форму, близкую к равноосной (см. рис. 6, з).

Фазовый состав и структура покрытий, полученных плазменным напылением по оптимальному режиму механически легированных композиционных дисперсно-упрочненных наноструктур-

ных порошков, определяют их высокую стойкость против износа. По относительной износостойкости покрытия из порошков оптимального состава в 1,6–2,7 раза превосходят аналоги. Наиболее очевидные преимущества перед аналогами имеют покрытия на основе оксида алюминия, а также никеля.

### Выводы

1. Реакционное механическое легирование является эффективным методом получения композиционных порошков различного функционального назначения, включая и порошки для напыления. Они имеют субмикроструктурный тип структуры основы с размером зерен менее 200 нм, разделенных на блоки величиной не более 50 нм, границы между которыми стабилизированы наноразмерными включениями механически синтезированных упрочняющих фаз. Они являются наноструктурными композиционными дисперсно-упрочненными жаропрочными материалами.

2. Для получения механически легированных термореагирующих дисперсно-упрочненных порошков представляют интерес системы «основной металл – металл, имеющий высокое сродство к кислороду», в которых в процессе реализации технологии – на стадиях механического легирования и нанесения покрытия происходит ряд механически и термически активируемых превращений, конечными продуктами которых являются оксиды, обладающие высокими значениями термодинамической стабильности и модуля сдвига. В этом случае в качестве второго и третьего компонентов системы перспективны алюминий и оксиды железа, никеля, молибдена соответственно.

3. Для термодинамического моделирования фазовых превращений, протекающих в многокомпонентных системах при механическом легировании и плазменном напылении полученных композиционных порошков, определения температуры их адиабатического разогрева и равновесного фазового состава, эффективно использование универсальной программы АСТРА-4.

4. Согласно результатам моделирования, в многокомпонентных системах на основе железа и никеля механически активируемое взаимодействие по механизму СВС теоретически возможно при содержании реагирующих веществ – металла, имеющего высокое сродство к кислороду (Al), с одной стороны, и кислородсодержащих соединений ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ), с другой, обеспечивающем образование  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве более 4%. Приведенные значения справедливы для сформировавшейся композиционной частицы или группы частиц, находящихся в контакте в момент ударного



воздействия на них рабочих тел. По данным экспериментальных исследований, концентрация реагирующих элементов в системах с образованием  $Al_2O_3$  без риска возникновения СВС-процесса может быть увеличена по отношению к расчетной минимум в 5 раз.

5. Термодинамические расчеты для многокомпонентных композиций на основе железа, никеля и оксида алюминия в адиабатическом режиме позволили установить температуры частиц  $T_{ad}$  и их равновесные составы при  $T_{ad}$  в зависимости от температуры подогрева  $T_0$  в плазме; равновесный фазовый состав систем на основе железа – Fe / Fe(CrNi) +  $Al_2O_3$ ; никеля – Ni / Ni (Cr) +  $Al_2O_3$ ; оксида алюминия –  $Al_2O_3$  +  $TiO_2$  + Ni; максимальная температура разогрева  $T_{ad}$  в плазменной струе частиц порошков на основе железа и никеля, превышение которой приводит к интенсивному испарению компонентов металлического расплава и нежелательному изменению составов получаемых покрытий, составляет 2850–3100 К, что имеет место при температуре подогрева  $T_0$  напыляемого материала в плазме, равной 1800–2100 К, температура подогрева в плазме  $T_0$  композиций на основе оксида алюминия материала может превышать 3000 К.

6. Математические модели, используемые для расчетов процессов плазменного напыления защитных покрытий, существенно превышают значения температуры и скорости частиц и их результаты не являются надежной основой для установления оптимальных условий реализации технологического процесса нанесения плазменных покрытий.

7. Согласно результатам экспериментальных исследований, значения факторов реализации процесса плазменного напыления механически легированных композиционных терморегулирующих порошков на основе железа и никеля, обеспечивающих максимальную износостойкость покрытий,

составляют: сила тока – 240–250 А, напряжение – 190–200 В, мощность – 45–49 кВт, дистанция напыления – 250–300 мм, диаметр трубки – 3,1–3,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 4–5 мм. При получении покрытий из механически легированных композиционных порошков на основе оксида алюминия в отличие от приведенных выше значений оптимальная дистанция напыления составляет 100–150 мм, диаметр трубки – 2,2–2,3 мм, расстояние от среза сопла до выходного отверстия – 6–7 мм.

8. Покрытия из разработанных порошков, напыленных по оптимальному режиму, имеют классическое пластинчатое строение со средней длиной пластинок 20–30 мкм и толщиной 1–3 мкм, указывающее на то, что температура частиц, осаждаемых на основу, превышала температуру солидуса; они характеризуются высокой плотностью и хорошей сцепляемостью с основой.

9. Материалы покрытий наследуют субмикроструктурный тип структуры основы механически легированных композиционных порошков и в целом по строению относятся к композиционным наноразмерным, при этом фазовый состав их существенно отличается от равновесного. Покрытия, полученные с применением разработанных порошков, имеют комплексное упрочнение, сочетающее твердорастворное, зернограничное, дисперсионное и дисперсное и определяющее их высокую износостойкость и жаропрочность в широком интервале температур, верхнее значение которых превышает  $0,7 T_{пл}$  основы, что обеспечит повышенную их надежность и долговечность и расширит область применения.

10. Порошки и технология получения покрытий будут эффективны для упрочнения и восстановления поверхностей, работающих в жестких температурно-силовых условиях.

### Литература

1. Газотермическое напыление композиционных порошков / А. Я. Кулик [и др.]. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1985.
2. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Теоретические и технологические аспекты создания наноструктурных механически легированных материалов на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-тет, 2005.
3. Л о в ш е н к о, Г. Ф. Наноструктурные механически легированные материалы на основе металлов / Г. Ф. Ловшенко, Ф. Г. Ловшенко Б. Б. Хина; под ред. Ф. Г. Ловшенко. Могилев: Беларус.-Рос. ун-т, 2008.
4. MassTransferinMultiphaseSystemsfinditsApplications / G. Lovshenko [and oth.]; edited by Mochamed El-Amin. InTech, 2011.
5. Percolation combustion: is it possible in SHS? / O. S. Rabinovich [and oth.] // International Journal of SHS. 2002. Vol. 11. N 3. P. 257–270.
6. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г. Б. Синярев [и др.]. М.: Наука, 1982.
7. В а т о л и н, Н. А. Термодинамическое моделирование металлургических процессов / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов. М.: Металлургия, 1994.
8. Б е л о в, Г. В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г. В. Белов. М.: Научный Мир, 2002.



9. Хина, Б. Б. Термодинамическое моделирование многокомпонентной порошковой СВС-системы / Б. Б. Хина, А. Ф. Ильюшенко, А. В. Беляев // Порошковая металлургия. Мн.: ИПМ НАН Беларуси, 2003. № 26. С. 35–42.
10. Многокомпонентные диффузионные карбидные покрытия на железоуглеродистых сплавах / Л. Г. Ворошнин [и др.]. Мн.: БНТУ, 2007.
11. Кубашевский, О. Металлургическая термехимия / О. Кубашевский, С. Б. Олкок. М.: Металлургия, 1982.
12. Термические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНТИ, 1979.
13. Термодинамические свойства индивидуальных соединений / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1982. Т. 1–4.
14. Barin, I. Thermochemical Properties of Inorganic Substances / I. Barin, O. Knacke. Berlin: Springer-Verlag, 1973.
15. Barin, I. Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement / I. Barin, O. Knacke, O. Kubashevski. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
16. Chase, M. W. jr. NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition / M. W. jr. Chase // Journal of Physics and Chemistry Reference Data. Monograph 9. 1998. P. 1–1951.
17. Binnewies, M. Thermochemical Data of Elements and Compounds / M. Binnewies, E. Milke. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002.
18. Ильиных, Н. И. Термодинамическое моделирование состава и термохимических характеристик расплавов железоуглерод / Н. И. Ильиных, Г. К. Моисеев, Н. А. Ватолин // Расплавы. 1998. № 5. С. 3–12.
19. Турчанин, М. А. О применении теории идеального ассоциированного раствора для описания температурно-концентрационной зависимости термодинамических свойств бинарных расплавов / М. А. Турчанин, И. В. Белоконенко, П. Г. Агравал // Расплавы. 2001. № 1. С. 58–69.
20. Khina, B. V. Limits of applicability of the «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS / B. V. Khina, V. Formanek, I. Solpan // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2005. Vol. 355. N 1–4. P. 14–31.
21. Khina, B. V. Modeling nonisothermal interaction kinetics in the condensed state: a diagram of phase formation mechanisms for the Ni-Al system / B. V. Khina // Journal of Applied Physics. 2007. Vol. 101. N 6. P. 47–55.
22. Khina, B. V. Modeling heterogeneous interaction during SHS in the Ni-Al system: a phase-formation-mechanism map / B. V. Khina, V. Formanek // International Journal of SHS. 2007. Vol. 16. N 2. P. 51–61.
23. Khina, B. V. Interaction kinetics in SHS: is the quasi-equilibrium solid-state diffusion model valid? / B. V. Khina // International Journal of SHS. 2005. Vol. 14. N 1. P. 21–32.
24. Туркдоган, Е. Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е. Т. Туркдоган. М.: Металлургия, 1985.
25. Pena, P. System  $TiO_2-Al_2O_3$  / P. Pena, S. De Aza. // Ceramica (Florence). 1980. Vol. 33. N 3. P. 23–30.
26. Нанесение покрытий плазмой / В. В. Кудинов [и др.]. М.: Наука, 1990.
27. Донской, А. А. Электропламенные процессы и установки в машиностроении / А. А. Донской. М.: Машиностроение, 1990.
28. Иванов, Е. М. Инженерный расчет теплофизических процессов при пламенном напылении / Е. М. Иванов. Саратов: Изд-во Саратовского ун-та, 1983.
29. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П. А. Витязь [и др.]. Минск: Белорусская наука, 1998.
30. Компьютерное моделирование процессов плазменного нанесения покрытий / С. П. Кундас [и др.]. Минск: Бестпринт, 1998.
31. Девиев, М. Течение и теплообмен разреженных газов / М. Девиев. М.: Мир, 1962.
32. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер. М.: Мир, 1961.
33. Гринчук, П. С. Моделирование процесса восстановления железа из мелкодисперсного порошка окалина в электродуговом плазмотроне / П. С. Гринчук, Б. Б. Хина // Тр. VI Минского междунар. форума по тепло- и массообмену: Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. Т. 2. С. 244–246.
34. Гринчук, П. С. Моделирование процесса восстановления железа из мелкодисперсного порошка окалина в электродуговом плазмотроне / П. С. Гринчук, Б. Б. Хина // Тр. VI Минского междунар. форума по тепло- и массообмену ММФ-2008. – Мн.: ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2008. № 8. С. 87–101.
35. Khina, B. V. Modeling of iron oxide reduction in a plasma jet by the products of methane conversion / B. V. Khina, P. S. Grinchuk // Interaction of Radiation with Solids. Мн.: Изд. центр БГУ, 2009. С. 15–17.
36. Ловшенко, Ф. Г. Композиционные механически легированные наноструктурные порошки на основе железа для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Сб. материалов V Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 15–17 сентября 2010 г.). В 3-х кн. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2010. Кн. 1. С. 153–166.
37. Ловшенко, Ф. Г. Композиционные механически легированные металлокерамические термонеутральные порошки для газотермического напыления покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко // Сб. материалов V Междунар. науч.-техн. конф. «Современные методы и технологии создания и обработки материалов» (Минск, 15–17 сентября 2010 г.). В 3-х кн. Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2010. Кн. 1. С. 146–153.
38. Ловшенко, Ф. Г. Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных стальных порошков и газопламенных покрытий из них / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Материалы 31-й Междунар. конф. «Композиционные материалы в промышленности» (6–10 июня). Ялта, 2011. С. 191–195.
39. Ловшенко, Ф. Г. Повышение качества плазменных металлокерамических покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко, А. М. Старовойтов // Вест. Белорус.-Рос. ун-та. 2011. № 3. С. 71–81.
40. Ловшенко, Ф. Г. Получение, состав, структура и свойства механически легированных термореагирующих никелевых порошков для газопламенных покрытий / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, З. М. Ловшенко // Литье и металлургия. 2011. № 4. С. 66–75.
41. Ловшенко, Ф. Г. Формирование фазового состава, структуры и свойств механически легированных композиционных порошков на основе системы «железо – алюминий» и покрытий из них / Ф. Г. Ловшенко, Г. Ф. Ловшенко, А. С. Федосенко // Вест. Белорус.-Рос. ун-та. 2012. № 1. С. 36–49.