

На правах рукописи

Дудник Марина Григорьевна

**РАЗРАБОТКА УПРАВЛЯЕМОГО ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ
КОМБИНИРОВАННЫХ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХОЛОДНОГО ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ**

Специальность 17.00.06 – Техническая эстетика и дизайн
(Технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» на кафедре технологии художественной обработки материалов и ювелирных изделий

Научный

руководитель:

Жукова Любовь Тимофеевна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой технологии художественной обработки материалов и ювелирных изделий

Официальные

оппоненты:

Пряхин Евгений Иванович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», заведующий кафедрой материаловедения и технологии художественных изделий

Бойко Юлия Алексеевна, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» Институт перспективных технологий и индустриального программирования, доцент кафедры компьютерного дизайна

Ведущая

организация:

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный морской технический университет», г. Санкт-Петербург

Защита состоится 6 сентября 2022 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.04 при ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 437. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», <http://sutd.ru/>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Наталья Борисовна Лезунова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Применение защитно-декоративных покрытий для объектов среднего дизайна из металла позволяет решать многие задачи в области технической эстетики и дизайна. Покрытия представляют собой искусственно созданные поверхностные слои, которые отличаются от материала основы химическим и фазовым составами и свойствами. Покрытия наносят как для защиты поверхности от различных видов воздействий (перепадов температур, различных агрессивных сред), а также в декоративных целях и для реставрации изделий. Одним из способов нанесения металлических покрытий является метод холодного газодинамического напыления (ХГДН) порошковых материалов. Формирование этих покрытий было впервые предложено в Институте теоретической и прикладной механики имени С. А. Христиановича СО РАН в начале 80-х годов. Это процесс формирования покрытий при соударении с поверхностью изделий холодных металлических частиц, ускоренных сверхзвуковым газовым потоком. Метод обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами, такими как погружение в расплав, химическое и электрохимическое восстановление. Метод напыления позволяет равномерно наносить покрытия как на площадь значительных размеров, так и на ограниченные участки изделий, в то время как при других методах нанесения покрытий размеры изделий не должны превышать рабочих объемов необходимого для этих целей оборудования. Этим преимуществом не обладает ни один из способов поверхностной обработки, кроме методов напыления.

Процесс позволяет выполнять работы при любых климатических условиях, применяя оборудование стационарного или переносного типа, что дает возможность проводить работы по месту их проведения. Технология ХГДН не оказывает влияния на структуру изделия, отсутствует деформация изделия ввиду незначительного нагрева до температур 100-150 С°. Возможно создание многослойных покрытий, а также нанесение покрытий на локальные участки. Безопасность процесса обоснована отсутствием излучения, химических реакций и экстремальной температуры.

Следует отметить недостаточность научной информации о художественно-декоративных свойствах применяемых покрытий. Большинство научно-периодических изданий и другие источники информации в области получения холодных газодинамических напыленных покрытий уделяют значительное внимание технологическим аспектам и физико-механическим свойствам, при этом практически отсутствует информация о результатах исследования декоративных свойств при создании объектов дизайна.

Возникает необходимость в разработке научно-методической базы, обеспечивающей моделирование декоративных свойств объектов дизайна с использованием ХГДН покрытий. Изучение декоративных характеристик покрытий различных цветов и оттенков, созданных на поверхностях с использованием технологии ХГДН и тонированных с применением химически активных растворов, позволит расширить цветовую палитру ХГДН покрытий, систематизировать декоративные свойства и сформировать базы данных. Это обеспечит возможность дальнейшего использования этих покрытий при создании художественных изделий из металла для современных экстерьеров. Разработка методики повышения декоративных свойств и долговечности объектов среднего дизайна, выполненных с применением технологии ХГДН, будет способствовать повышению эстетических свойств художественных изделий, их сохранности в экстерьерах при различных климатических и атмосферных условиях, что подтверждает актуальность данной работы.

Степень теоретической разработанности темы исследования. В процессе выполнения работы был проведен анализ следующей литературы:

- об открытии метода и его физико-механических свойствах: Алхимов А.П., Клинков СВ., Косарев В.Ф., Плохов А.В., Архипов В. Е., Лондарский А. Ф., Москвитин Г. В., Пугачев М. С.;
- о колористической оценке цвета: Гуревич М.М., Кривошеев М.И., Кустарев А.К., М.Д. Фершильд, Джадд Д., Вышецки Г., Агюстон Ж.;
- по проектированию объектов дизайна и вопросам художественной обработки изделий из металла: Итген И., Одноралов Н. В., Флёров А.В., Жукова Л. Т., Ерцев В. П. и др.
- об исследовании коррозионной стойкости покрытий: Розенфельд И.Л., Жигалова К.А., Мальцева Г.Н.

В результате изучения вышеупомянутых источников выявлено недостаточное описание технологических особенностей нанесения напыленных покрытий как декоративных, а также отсутствие исследований влияния состава и свойств реактивов на качество и сохранность металлических покрытий в экстерьере.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа выполнена в рамках паспорта научной специальности 17.00.06 «Техническая эстетика и дизайн» ВАК Минобрнауки РФ и соответствует следующим его пунктам:

1. Способы осуществления процессов художественного проектирования изделий из металла, древесины, стекла, керамики, камня, ткани, трикотажа, кожи, и других видов материалов.

7. Методы и средств теоретического и экспериментального исследования процессов проектирования и изделий дизайна.

15. Способы декорирования и реставрации художественных изделий.

Цели и задачи исследований

Целью работы является исследование колористических характеристик защитно-декоративных покрытий для экстерьеров с заданными эстетическими свойствами, полученных методом холодного газодинамического напыления с последующим тонированием.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– исследование применения защитно-декоративных покрытий в художественной обработке металлов;

– разработка метода получения комбинированного покрытия на основе холодного газодинамического напыления и химического тонирования на металлических поверхностях для улучшения физико-химических, физико-механических и защитно-декоративных свойств покрывного слоя объектов среднего дизайна;

– исследование влияния технологических параметров химического тонирования ХГДН покрытий на защитно-декоративные свойства покрывного слоя в объектах среднего дизайна из бронзы и чугуна;

– моделирование зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления;

– исследование влияние предварительной обработки поверхности на прочность сцепления покрытия с подложкой при напылении;

– разработка лабораторной установки с программным управлением для исследования коррозионной стойкости металлических покрытий.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования являются защитные и декоративные свойства покрытий объектов среднего дизайна, нанесенные с использованием технологии ХГДН и химического тонирования.

Предметом исследования являются качественные и количественные характеристики физико-химических, механических и декоративных свойств напыленных покрытий.

Научная новизна

1. Систематизированы способы создания комбинированных покрытий на основе холодного газодинамического напыления и химического тонирования, обеспечивающие заданные декоративные и защитные свойства объектов среднего дизайна.

2. Установлена зависимость свойств напыленных металлических покрытий медью, латунью, никелем, алюминием и цинком на объекты экстерьера от химического состава тонирующих растворов и технологических параметров их нанесения.

3. Установлено влияние шероховатости покрывного слоя объектов среднего дизайна на отражающую способность ХГДН покрытий из меди, латуни, алюминия, цинка и никеля.

4. Разработан метод получения защитно-декоративного покрытия на чугуне с использованием холодного газодинамического напыления, включающий нанесение слоя цинка, обеспечивающего защитные свойства, слоя меди для придания декоративных свойств с последующим тонированием химически активными веществами для имитации поверхности бронзы.

5. Разработан метод локального холодного газодинамического напыления никеля на поверхность бронзы в соответствии с заданным изображением или орнаментом для увеличения художественной выразительности объектов среднего дизайна.

6. Разработана лабораторная установка с программным обеспечением для исследования коррозионной стойкости напыленных покрытий.

Практическая значимость работы

1. Разработаны способы получения металлических покрытий, используя метод ХГДН с последующим химическим тонированием, позволяющие значительно расширить эстетические возможности при декорировании объектов экстерьеров.

2. Использование тонирующих составов на ХГДН покрытиях позволяют получать прогнозируемые защитно-декоративные свойства, повышают воспроизводимость требуемого цвета или оттенка покрытия, с минимальными материальными затратами в процессе производства или реставрации объектов среднего дизайна из бронзы, чугуна и других металлов.

3. Создана база данных колориметрических характеристик ХГДН покрытий, тонирующих составов и технологических параметров их нанесения, которые могут быть использованы при проектировании предметов среднего дизайна с заданными колористическими свойствами.

4. Разработаны рекомендации по нанесению двухслойных покрытий из цинка и меди, обеспечивающие коррозионную защиту и требуемые декоративные свойства.

5. На основе проведенных испытаний на коррозионную стойкость и отражательную способность, реализованы методы локального нанесения никелевых покрытий на бронзовом плоскорельефном литье, которые с положительным эффектом внедрены в экспериментальной литейной лаборатории ООО «Медный голем» (г. Ростов-на-Дону).

Материалы диссертации используются в учебном процессе и научных исследованиях по направлениям подготовки 29.03.04 и 54.04.02 в СПбГУПТД.

Методология и методы исследования

В качестве методологии исследования применялся системный подход, предполагающий комплекс мер по изучению предмета исследования.

В работе были использованы основные положения теории спектрофотометрии и колористики, примененные для получения количественных характеристик цвета покрытий. В основу этих методов положены основные положения теории цвета, а также принципы светотехнических измерений.

Исследование колористических характеристик проводили на напыленных металлических покрытиях, а также покрытиях с нанесением химически активных составов в зависимости от технологических режимов.

В экспериментальных исследованиях использовали современное лабораторное оборудование.

Напыление покрытий производили с помощью специального оборудования ДИМЕТ403, произведенного Обнинским Центром Порошкового Напыления.

Количественные характеристики изменения цвета покрытий определяли с помощью спектрофотометра Color I-5 (Spectroeye Gretag Macbeth, Швейцария).

Исследование шероховатости поверхности напыленных покрытий проводили на портативном профилометре модели Mitutoyo SurfTest SJ-210 (Япония), погрешность измерения находится в пределах 5%.

Измерение блеска поверхности напыленных покрытий производили прибором Блескомер ФБ-2 (Россия) при углах освещения 45° , точность метода составляет $\pm 4\%$.

Коррозионную стойкость покрытий определяли по ГОСТ 9.308-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний.

Оценка декоративности проводилась методом Дельфи (метод экспертных оценок). Результаты измерений обрабатывали по стандартным методикам с применением методов математической статистики.

Положения, выносимые на защиту

1. Искусственное изменение цвета покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления с последующим тонированием химически активными растворами, способствует расширению технологических возможностей при создании объектов среднего дизайна и улучшению их защитных и декоративных свойств.

2. Новый метод получения разработанных комбинированных покрытий на основе двухслойного холодного газодинамического напыления цинка и меди на поверхности чугуна с последующим тонированием химически активным раствором, позволяет придать изделию эффект имитации бронзы.

3. Нанесение покрытий с заданными колористическими характеристиками на локальные участки объектов среднего дизайна способствует восстановлению их геометрических размеров и приданию заданных декоративных свойств.

4. Разработка программного обеспечения позволяет дистанционно управлять проведением ускоренных коррозионных испытаний.

Достоверность полученных результатов и обоснованность основных положений и выводов диссертационной работы обеспечивается применением современных методов исследования, статистической обработкой экспериментальных данных, положительными результатами апробации в публикациях, докладах на международных и всероссийских конференциях, выставках, производственных испытаниях и учебном процессе, государственной регистрацией базы данных.

Апробация результатов работы была осуществлена на научных конференциях и семинарах, где получила положительную оценку: Международный конгресс «Дизайн. Материалы. Технология» (СПб., 2018-2022), Национальная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы науки и

техники» (Ростов-на-Дону, 2019-2022), Всероссийская научно-практическая конференция студентов, магистрантов и аспирантов по направлению «Технология художественной обработки материалов» (Якутск, 2019), Международная научно-практическая конференция вузов России «Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов» (СПб., 2018-2022).

Материалы диссертационного исследования опубликованы в 12 печатных работах, среди них 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертаций, 1 статья в международной базе данных Scopus и Web of Science, 1 свидетельство ЕГИСУ НИОКТР, а также 1 свидетельство на базу данных.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка использованных источников из 105 наименований и 7 приложений. Текст работы изложен на 150 страницах, содержит 59 рисунков, 28 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, определена цель и задачи исследования, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость результатов диссертационной работы.

В первой главе «Металлические защитно-декоративные покрытия в художественной обработке» рассмотрены металлические покрытия, их защитные и декоративные функции, особенности технологий их формирования и значение металлических покрытий в современном дизайн-проектировании.

Покрытия, применяемые в обработке художественных металлических изделий, обладают большим спектром свойств, которые в значительной степени определяются способом их получения. Выбирая природу материала для покрытий, технологию их напыления, а также возможность формирования композиций металл-неметалл можно получать различные цветовые поверхностные эффекты. При этом получение необходимых защитно-декоративных свойств покрытий невозможно без разностороннего анализа особенностей взаимодействия напыляемого покрытия и подложки.

Наибольший интерес представляют металлические покрытия, нанесенные холодным газодинамическим напылением (ХГДН). Характерной особенностью этого метода является возможность формировать покрытия мобильно и локально в открытой атмосфере на изделиях больших размеров. Также покрытия характеризуются отсутствием видимой пористости, поддаются механической обработке, обладают широкими возможностями воспроизводства цветовых характеристик.

Анализ патентных и литературных источников выявил отсутствие методик проектирования цветовых характеристик и отражательной способности покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления в зависимости от материала покрытия и технологических особенностей процесса производства и реставрации объектов среднего дизайна. При рассмотрении технологии в области технической эстетики и оценки возможности её внедрения в процесс производства и реставрации художественных объектов, выявляется необходимость создания научно-методической базы, которая позволила бы проектировать защитно-декоративных покрытия с заданными цветовыми характеристиками.

Во второй главе «Исследование оптических, эстетических и прочностных свойств напыленных ХГДН покрытий» отражены экспериментальные исследования по систематизации технологических параметров управления отражательной способностью и цветовыми качествами покрытий.

В результате моделирования зеркальной составляющей с учетом шероховатости поверхности отражения, полученной методом холодного газодинамического напыления были выявлены характерные зависимости блеска от отражательной способности исследуемых покрытий, их специфика, эстетика и функциональное назначение.

Для измерения шероховатости и блеска были изготовлены образцы из литой бронзы размером 30x30 мм, на которые были напылены медный (С-01-01), латунный (СZ-70-21), цинковый (Z-00-11), никелевый (N3-00-02) и алюминиевый (А-30-01) порошковый материал под давлением воздуха 0,5 Мпа, расходом порошка 0,4 – 0,5 г/с. Затем каждый образец был обработан абразивными материалами разной зернистости.

Результаты измерения позволили определить зависимости величины блеска от шероховатости поверхности. График зависимости блеска от шероховатости представлен на рисунке 1. Шероховатость Ra напыленных покрытий находится в диапазоне от 0,2 до 6,3 мкм. Блеск покрытий непосредственно после напыления составляет 4-7%, после механической обработки – 25-50 %.

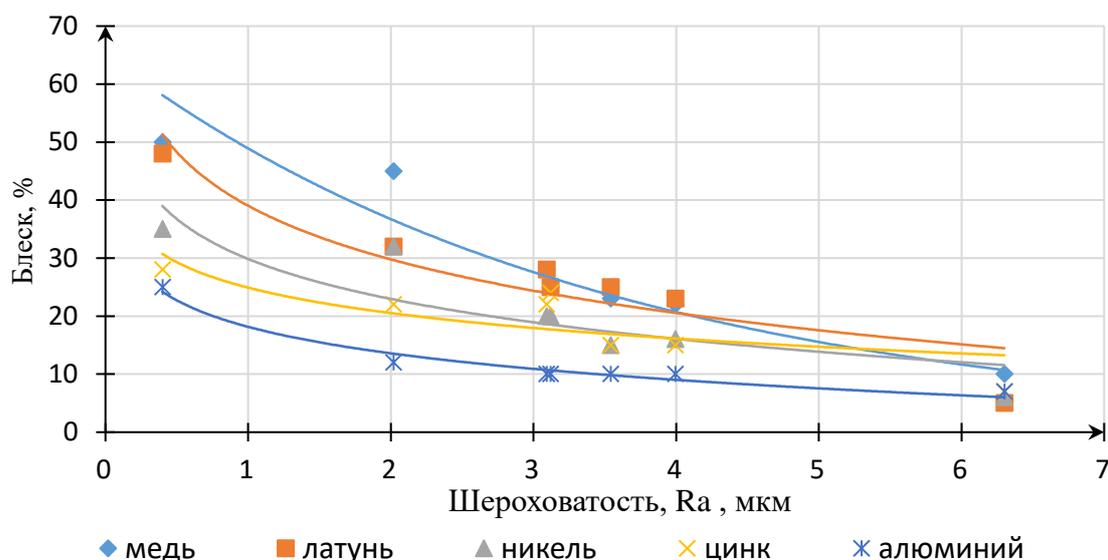


Рисунок 1 — График зависимостей влияния шероховатости на величину блеска исследуемых покрытий

Анализ результатов исследования показал, что наибольшей шероховатостью обладают алюминиевые покрытия, что объясняется высокой пластичностью, не высокой твердостью и технологическими особенностями нанесения покрытия. Высокие показатели блеска до 50% выявлены на медных покрытиях после шлифования и полирования. Таким образом необходимо задавать напыленным покрытиям шероховатость Ra не более 2 мкм, чтобы достичь блеска от 30 до 50 %. Моделирование шероховатости Ra в диапазоне от 0,2 до 6,3 мкм позволит проектировать изделия с заданным блеском в зависимости от качества поверхности.

Представленные графики описываются уравнениями регрессии второго порядка, которые представлены в таблице 1. Построенные регрессионные модели имеют высокую достоверность (коэффициент детерминации $R^2 = 0,8257...0,9229$).

Таблица 1 — Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость отражающей способности ХГДН покрытий от шероховатости

x	y	Марка порошкового материала	Уравнения регрессии
Шероховатость Ra, мкм	Блеск, %	C-01-01	$y = 0,0056x^2 - 0,1058x + 0,6014, R^2 = 0,9229$
		CZ-70-21	$y = 0,0007x^2 - 0,0593x + 0,4886, R^2 = 0,8257$
		N3-00-02	$y = 0,0024x^2 - 0,0633x + 0,4114, R^2 = 0,9175$
		A-30-01	$y = 0,0071x^2 - 0,0779x + 0,2886, R^2 = 0,8762$
		Z-00-01	$y = -0,0038x^2 + 0,0005x + 0,2643, R^2 = 0,8806$

Исследованные порошковые покрытия при напылении имеют небольшой спектр оттенков. Поэтому было решено использовать дополнительное искусственное тонирование напыленных покрытий химически активными растворами. Для этого были использованы 11 химически активных составов, применяемых на практике в художественной обработке металлов, которые представлены в таблице 2. Составы наносили кистью на предварительно обработанные поверхности с разной шероховатостью. Значения шероховатостей определялись в диапазонах: шероховатость напыленной поверхности до механической обработки Ra = 4...7 мкм; шероховатость напыленной поверхности после шлифования Ra = 2...4 мкм; шероховатость напыленной полированной поверхности Ra = 0,1...2 мкм.

Измерение цвета осуществляли с помощью спектрофотометра Gretag Macbeth Spectroeye при постоянном дневном источнике освещения D65. Измерения проводили в цветовых моделях Lab, XYZ и RGB, определяющих значение цвета по трем составляющим, из которых при смешении можно добиться результата, отражающего заданный цвет видимого спектра.

Таблица 2 — Составы химических растворов для тонирования напыленных покрытий

Материал покрытия	Химически активные составы для тонирования напыленных покрытий	Цвет тонированных напыленных покрытий
медь (С-01-01), латунь (СZ-70-21)	Раствор полисульфида калия	Светло-коричневый – серо-коричневый
	Раствор нитрата серебра (I)	Золотисто-коричневый-темно-коричневый
	Раствор сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты	Бледно-бирюзовый – ярко-бирюзовый
	Раствор карбоната аммония и хлорида аммония	Сине-зеленый
алюминий (А-30-01)	Раствор ацетата кобальта и перманганата калия	Бронзово-коричневый
	Раствор ортофосфорной кислоты, фторида калия и оксида хрома (VI)	Серо-зеленый
	Раствор оксида хрома (VI) и кремнефтористого натрия	Золотистый
цинк (Z-00-01)	Раствор калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (II)	Фиолетово-синий
	Раствор ацетата меди и винной кислоты	Бронзовый
	Раствор сульфата никеля (II) и хлорида аммония	Бледно-фиолетовый

Анализ результатов исследования показал влияние химически активных составов, представленных в таблице 2, на цвет образцов в зависимости от шероховатости ХГДН покрытий. По результатам исследования был построен цветовой график с координатами цветности напыленных покрытий, который представлен на рисунке 2. Из цветового графика видно, что тонирование химически активными растворами позволяет увеличить колористическую гамму цветов: на напыленном слое из меди от светло-коричневого до фиолетово-коричневого, от бледно-зеленого до ярко-бирюзового; на напыленном слое из латуни от светло-коричневого – до темно-коричневого, от светло-зеленого до сине-зеленого; на напыленном слое из алюминия от бронзового до золотистого, на напыленном слое из цинка – от бледно фиолетового до бронзового. Таким образом, применение химически активных составов позволило расширить гамму цветов и оттенков ХГДН покрытий, что способствует улучшению их декоративных свойств.

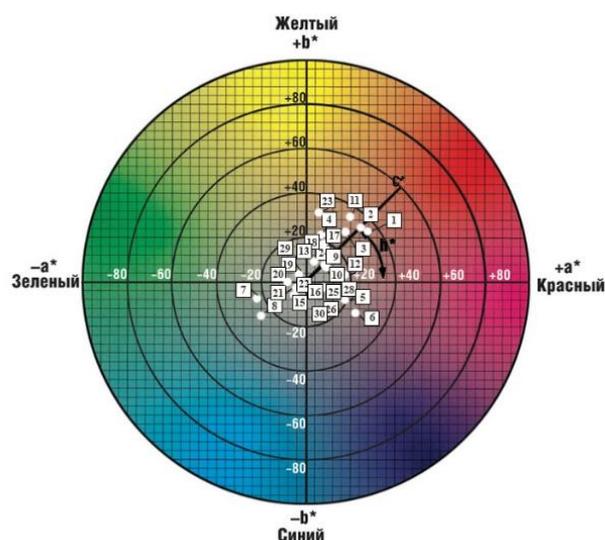
В диссертационной работе представлены результаты по цветовым измерениям тонированных покрытий. В таблице 3 показан фрагмент таблицы изменения цвета покрытия в зависимости от воздействия химически активного состава, времени воздействия, температуры и шероховатости поверхности.

По показателям LAB определяли координаты L - светлоту цвета. Сравнительный анализ светлоты медных покрытий в зависимости от времени воздействия и шероховатости представлен на рисунке 3.

Результаты сравнительного анализа светлоты при шероховатости напыленного слоя Ra от 0,1 до 7 мкм показали, что светлота цвета на образцах, покрытых составом полисульфида калия при времени воздействия от 0,5 мин до 1,5 мин уменьшается с 60,55 до 42,25 при Ra 4-7 мкм, с 51,25 до 32,15 при Ra 2-4 мкм, с 35,89 до 17,56 при Ra 0,1-2 мкм, благодаря тому, что на поверхности покрытий образуется плотная покрывная пленка, которая с увеличением времени выдержки и температуры нагрева раствора приобретает оттенки от коричневого до черно-коричневого.

Дополнительно был проведен рентгеноструктурный анализ для идентификации структурных составляющих. Выявлено образование соединений на поверхности покрытия, влияющих на цвет.

Проводили сравнительный анализ цветовых характеристик литых металлов (медь марки М4, латунь марки Л63, алюминиевый сплав марки АЛ2 и цинковый сплав марки ЦА4) и ХГДН покрытий после их обработки химически активными растворами, состав которых приведен в таблице 2. Цветовые характеристики определяли для диапазона шероховатости поверхности Ra от 2 до 3 мкм, размер образцов 40x20 мм.

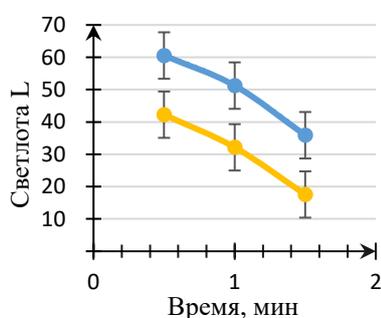


- 1, 2 Раствор полисульфида калия Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 3, 4 Раствор нитрата серебра (I) Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 5, 6 Раствор сульфата меди, гидроксида натрия и лимонной кислоты Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 7, 8 Раствор карбоната аммония и хлорида аммония Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 9, 10 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди Ra-1-2 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 11, 12 Раствор полисульфида калия Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм
- 13, 14 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди (II) Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм
- 15, 16 Раствор карбоната аммония и хлорида аммония Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм
- 17, 18 Раствор сульфата натрия, ацетата меди и сульфата меди Ra-3 мкм, 0,1-0,3 мкм
- 19, 20 Раствор ацетата кобальта и перманганата калия Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 21, 22 Раствор ортофосфорной кислоты, фторида калия и оксида хрома Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 23, 24 Раствор оксида хрома и кремнефтористого натрия Ra-1,5-2,9 мкм, 0,1-0,2 мкм
- 25, 26 Раствор калий-натрия виннокислого, гидроксида натрия и сульфата меди (II) Ra-1-2,5 мкм, 0,2 мкм
- 27, 28 Раствор ацетата меди и винной кислоты Ra-1-2,5 мкм, 0,2 мкм
- 29, 30 Раствор сульфата никеля (II) и хлорида аммония 1-2,5 мкм, 0,2 мкм

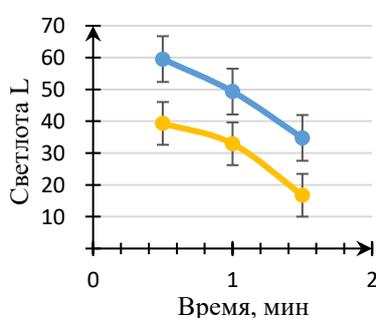
Рисунок 2 - Цветовой график с координатами цветности напыленных покрытий

Таблица 3 (фрагмент) — Изменения цвета медных покрытий в зависимости от химически активных составов, времени воздействия и шероховатости поверхности при температуре 25°C

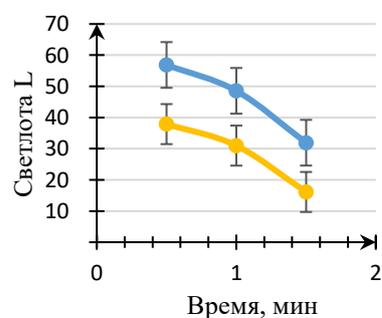
№ образца	Состав реактива	Время выдержки, мин.	Требования к качеству поверхности												Образец
			Шероховатость 4-7 мкм				Шероховатость 2-4 мкм				Шероховатость 0,1-2 мкм				
			Плотность, D	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	плотность	LAB	XYZ	RGB	
1	1. Полисульфид калия 10 г/л	0,5	1,05	60,55	40,25	179	1,02	59,55	43,59	196	1	56,87	44,23	190	
2				27,36	35,66	125		25,03	36,82	125		26,03	36,91	116	
3				22,56	25,99	108		24	27,02	102		24,66	24,52	95	
4		1	0,86	51,25	37,56	139	0,88	49,33	37,82	143	0,9	48,56	37,9	137	
5				14,36	35,39	111		11,46	35,66	110		8,96	35,12	109	
6				13,24	18,27	100		11,9	18,94	98		10,66	17,93	98	
7		1,5	1,3	35,89	35,56	92	1,3	34,77	38,92	100	1,2	31,92	38,94	88	
8				6,58	35,66	80		7,51	37,55	77		4,15	37,21	72	
9				9,23	8,25	71		12,36	8,14	62		12,52	7,1	56	



а



б



в

Рисунок 3 — Анализ светлоты (L) медных покрытий в зависимости от времени воздействия в растворе полисульфида калия: а — Ra 4-7 мкм, б — Ra 2-4 мкм, в — Ra 0,1-2 мкм

За эталон были приняты литые образцы. Для определения цветового отличия образца с напыленным покрытием от эталона, использовались координаты цветового пространства \underline{Lab} , где $L_1 a_1 b_1$ – координаты цвета литого образца, $L_2 a_2 b_2$ – координаты цвета напыленного покрытия и рассчитывали по формуле (1):

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(L_2 - L_1)^2 + (a_2 - a_1)^2 + (b_2 - b_1)^2} \quad (1)$$

Результаты измерений показали различие координат цветности между литыми поверхностями и напыленными после тонирования. Цветовая разница составила для меди $\Delta E_{ab} = 3,2 \dots 10,57$, для латуни $\Delta E_{ab} = 2,18 \dots 9,12$, для алюминия $\Delta E_{ab} = 5,74 \dots 12,91$, для цинка $\Delta E_{ab} = 6,15 \dots 10,94$, что превышает минимальное различимое для человеческого глаза отличие между цветами $\Delta E_{ab} = 2,3$.

Испытания адгезионной прочности покрытий, полученных методом ХГДН, на чугунную и бронзовую основы были проведены штифтовым методом по ГОСТ 28830-90 (ИСО 5187-85) Соединения паяные. Использовали штифты цилиндрические диаметром 30 мм и длиной 70 мм, выполненные из бронзы и чугуна.

Анализ адгезионных свойств проводили на штифтах с напылением медного С-01-01, латунного CZ-70-21, цинкового Z-00-11, никелевого N3-00-02 и алюминиевого покрытий А-30-01, нанесенных с расходом порошка 0,4 – 0,5 г/с и давлением воздуха 0,5 МПа.

Было установлено влияние шероховатости и температуры нагрева подложки на прочность сцепления покрытия с основой. С целью оптимизации процесса напыления были выбраны режимы с нагревом подложки до 200°C, обеспечивающие требуемый уровень адгезии при газодинамическом напылении покрытий, т. к. при нагреве идет увеличение микропор, происходит более глубокое проникновение частиц в структуру металла основы и при охлаждении их закрепление. В качестве изменяемых параметров была выбрана температура подложки и шероховатость исходной поверхности.

Для измерения прочности образец устанавливали в матрице на испытательной машине УММ-5. Нагружение производили до отделения покрытия от основы с последующей фиксацией разрушающего усилия. Предел прочности τ , МПа на срез вычисляли по формуле (2):

$$\tau = \frac{P_{max}}{F_n}, \quad (2)$$

где P_{max} – максимальная разрушающая нагрузка, Н (кгс);

F_n – площадь напыленного слоя, мм².

Результаты влияния температуры нагрева и шероховатости основы на прочность сцепления представлены на рисунках 4 и 5. Уравнения регрессии второго порядка описывающие, зависимость предела прочности покрытий от температуры нагрева основы из чугуна представлены в таблице 4.

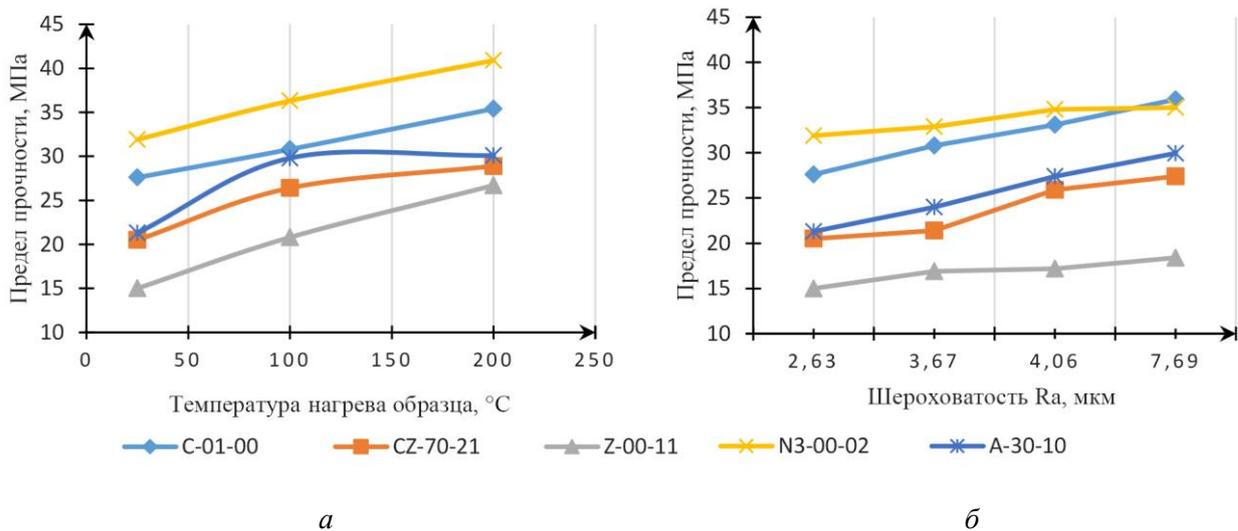


Рисунок 4 — Зависимость прочности сцепления покрытия с основой из чугуна СЧ15:
 а — от температуры нагрева; б — от шероховатости поверхности

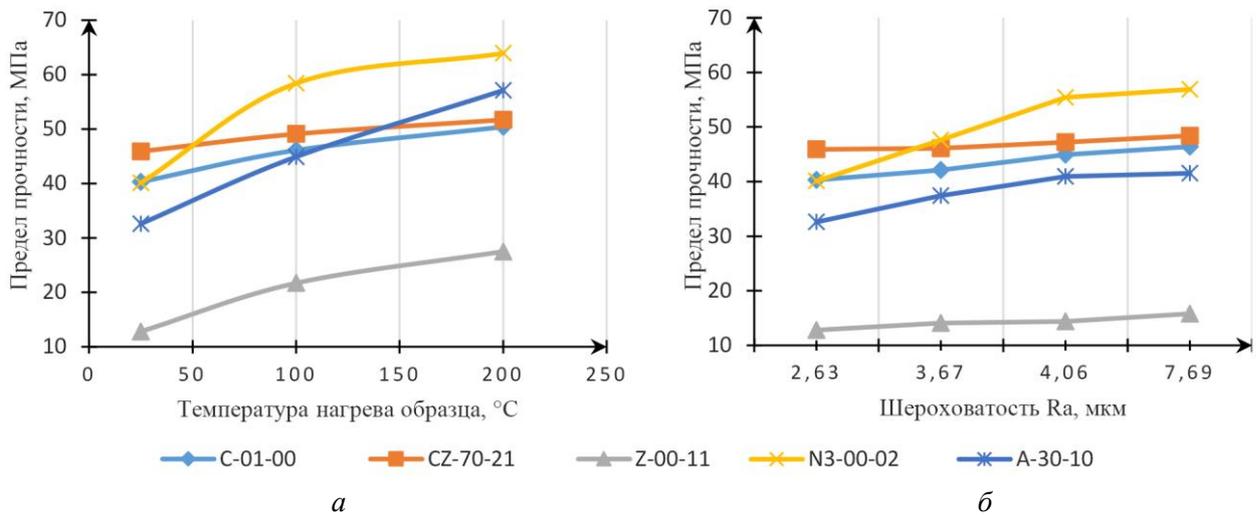


Рисунок 5 — Зависимость прочности сцепления покрытия с основой из бронзы БРОЦ5-5-5: а — от температуры нагрева, б — от шероховатости поверхности

Таблица 4 — Уравнения регрессии второго порядка, описывающие зависимость предела прочности покрытий от температуры нагрева основы из чугуна и бронзы

x	y	Материал покрытия	Материал подложки	Уравнения регрессии
Температура нагрева, С°	Предел прочности, МПа	C-01-01	СЧ15	$y = 0,7x^2 + 1,1x + 25,8 R^2 = 1$
		CZ-70-21		$y = -1,7x^2 + 11x + 11,2 R^2 = 1$
		N3-00-02		$y = 0,1x^2 + 4,1x + 27,7 R^2 = 1$
		A-30-01		$y = -0,0006x^2 + 0,1921x + 16,89 R^2 = 1$
		Z-00-01		$y = 0,05x^2 + 5,65x + 9,3 R^2 = 1$
		C-01-01	БРОЦ5-5-5	$y = -0,75x^2 + 8,05x + 33 R^2 = 1$
		CZ-70-21		$y = -0,3x^2 + 4,1x + 42,1 R^2 = 1$
		N3-00-02		$y = -6,4x^2 + 37,5x + 9 R^2 = 1$
		A-30-01		$y = -0,05x^2 + 12,45x + 20,2 R^2 = 1$
		Z-00-01		$y = -1,55x^2 + 13,55x + 0,8 R^2 = 1$

Построенные регрессионные модели имеют высокую достоверность (коэффициент детерминации $R^2 = 1$).

Полученные результаты показали возможность повышения прочности сцепления в 1,3-1,5 раз за счет увеличения температуры основы с 25 до 200°С, а также за счет изменения шероховатости Ra исходной поверхности чугуна от 2,627 до 7,687 мкм, и поверхности бронзы от 2,475 до 8,142 мкм при идентичных параметрах напыления.

Оценку декоративности напыленных покрытий производили, исходя из меры соответствия цветов покрытий, применяемых в художественном литье, цветам тонированных покрытий, а также индивидуальных предпочтений экспертов. Образцы для оценки были представлены в виде металлических пластинок с напыленным слоем ХГДН покрытия и тонированным химически активными составами при определенных технологических условиях. Образцы были представлены группами в соответствии с металлом покрытия: медные, латунные, алюминиевые и цинковые. Оценку декоративности проводили методом Делфи (метод экспертных оценок). Результаты обрабатывали, используя методы математической статистики. Оценку каждого покрытия производили по параметру цвет, имеющим признаки: цветность, насыщенность, сложность, светлота, цветовое предпочтение, тепло-холодность, однородность. Средний коэффициент конкордации по данным разработанных таблиц по оценке декоративности покрытия равен 0,7, что говорит о высокой согласованности экспертов и подтверждает использование технологии тонирования исследуемых покрытий в качестве декоративной.

В третьей главе «Коррозионные свойства покрытий» исследовали влияние различных сред на скорость коррозии покрытий цинка, меди и никеля напыленных на основу из чугуна и бронзы.

Определяли пористость ХГДН покрытий методом гидростатического взвешивания. Результаты показали, что на напыленных покрытиях значение пористости не превышает 8,6%, а плотность напыленных покрытий составляет: медь – 8,38 г/см³, латунь – 8,37 г/см³, никель – 8,38 г/см³, алюминий – 2,55 г/см³, цинк – 6,7 г/см³. Полученные результаты согласовываются с данными исследования Алхимова А. П. об отсутствии видимой пористости в ХГДН покрытиях. Это позволяет утверждать, что исследуемые покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью, ограничивая доступ агрессивных веществ к основному металлу.

Были проведены ускоренные коррозионные испытания по ГОСТ 9.308-85. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний. Для исследования были изготовлены образцы размером 50x50x5 мм из чугуна (СЧ15) с напылением со всех сторон медного (С-01-01) порошкового материала, и образцы из бронзы (БРОЦ5-5-5) с напылением со всех сторон никелевого (N3-00-02) покрытия. На поверхность напылялись контрастные по цвету покрытия, что определяло одну из эстетических составляющих декоративного покрытия: на чугун – медные, на бронзу – никелевые. Также были изготовлены образцы с подслоем из цинка (Z-00-11), алюминия (А-30-01), меди (С-01-01), чтобы определить и сравнить насколько целесообразно применение двухслойных покрытий.

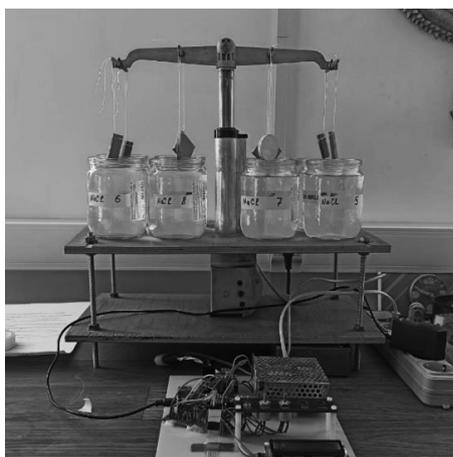
Исследование проводили в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, а также при переменном погружении в электролит. В роли коррозионно-активного агента выступил сернистый ангидрид (SO₂), в качестве электролитов были выбраны раствор хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/л и раствор соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/л в дистиллированной воде.

В качестве оборудования при переменном погружении в электролит была использована специально разработанная установка типа «Штоковое коромысло», состоящая из ванны с электролитом и механизма, осуществляющего попеременное погружение в электролит и подъем установленных на нем образцов. Конструкция установки обеспечила полное погружение образцов в электролит в вертикальном положении, как показано на рисунке 6, а. Управление осуществлялось с помощью пульта управления. Для дистанционного управления было разработано мобильное приложение на основе интерфейса Virtuino в рамках свободно распространяемой части лицензии, скриншоты экрана представлены на рисунке 6, б.

Система позволила реализовать периодическое вертикальное возвратно – поступательное перемещение корродируемых образцов на расстояние до 250 мм, обеспечивая полное погружение или полное извлечение образцов из электролита. Связь между управляющим контроллером Arduino UNO и мобильным телефоном осуществлялась по сети WiFi через дополнительный модуль типа ESP01 на базе микроконтроллера ESP-8266. Модуль подключался к управляющему контроллеру по интерфейсу. Связь между WiFi модулем и управляющим контроллером – дуплексная, с передачей данных на частоте 2.4 ГГц.

Частота смачивания и скорость высушивания выбирали таким образом, чтобы пленка электролита на образцах испарялась частично и оставалась в пределах 30 – 50 мкм. Данное условие обеспечивает протекание процесса коррозии в течение всего времени испытаний: продолжительность испытаний – 240 ч; полный цикл – 60 мин; время погружения – 10 мин; время между погружениями – 50 мин.

Для определения показателей коррозии использовали весовой метод. Весовой метод основан на определении изменения массы образцов после воздействия агрессивной среды. Образцы до и после испытаний взвешивали пятикратно на лабораторных весах ЛВ 210-А, с фиксацией среднего значения потери массы.



а



б

Рисунок 6 — Установка типа «штоковое коромысло»: а — общий вид установки с пультом управления; б — экраны мобильного приложения для дистанционного управления

Для оценки показателей коррозии рассчитывали потерю массы на единицу площади поверхности g/mm^2 по формуле (5):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (5)$$

где m_0 – масса образца до испытаний, г;

m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г;

S – площадь поверхности образца, mm^2 .

Время (τ_m) до уменьшения массы на единицу площади на допустимую величину Δm рассчитывали по формуле (6):

$$\tau_m = \frac{\Delta m}{v_m}, \quad (6)$$

где v_m – скорость убыли массы, $g/(mm^2 \times ч)$.

Потеря массы Δm (%) определялась по формуле (7):

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\%, \quad (7)$$

Скорость коррозии (U) рассчитывали по формуле (8):

$$U = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \quad (8)$$

где U – скорость коррозии, $g/(mm^2 \times ч)$;

Δm – разность масс образца до и после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, mm^2 ;

τ – время испытания, ч.

Исходя из полученных результатов были построены гистограммы зависимости скорости коррозии СЧ15 и БРОЦС5-5-5 с напыленным покрытием и без него в средах раствора хлористого натрия с концентрацией (30 ± 3) г/дм³ и раствора соляной кислоты с концентрацией (50 ± 3) г/дм³ в дистиллированной воде, что представлено на рисунках 7 и 8.

Анализ результатов исследований показал, что наиболее устойчивым к воздействию раствора соляной кислоты является СЧ15 с покрытием цинка и двухслойным покрытием медь-цинк, цинк-медь; наименее устойчивым — с однослойным покрытием меди. На бронзовой основе наибольшую устойчивость к воздействию раствора хлористого натрия показало однослойное покрытие никеля.

По результатам исследований можно предположить, что бронза и серый чугун требует защиты, так как проведённые эксперименты были рассчитаны только на один фактор агрессивной атмосферы, это подтверждают данные скорости коррозии СЧ15 и БРОЦС5-5-5, где скорость коррозии чугуна без покрытия была равна $13,0873 \times 10^{-7}$ и $26,1145 \times 10^{-7}$; бронзы без покрытия была равна $25,3302 \times 10^{-7}$ и $15,2731 \times 10^{-7}$ в растворах хлористого натрия с концентрацией (30 ± 3) г/дм³ и соляной кислоты с концентрацией (50 ± 3) г/дм³ соответственно.

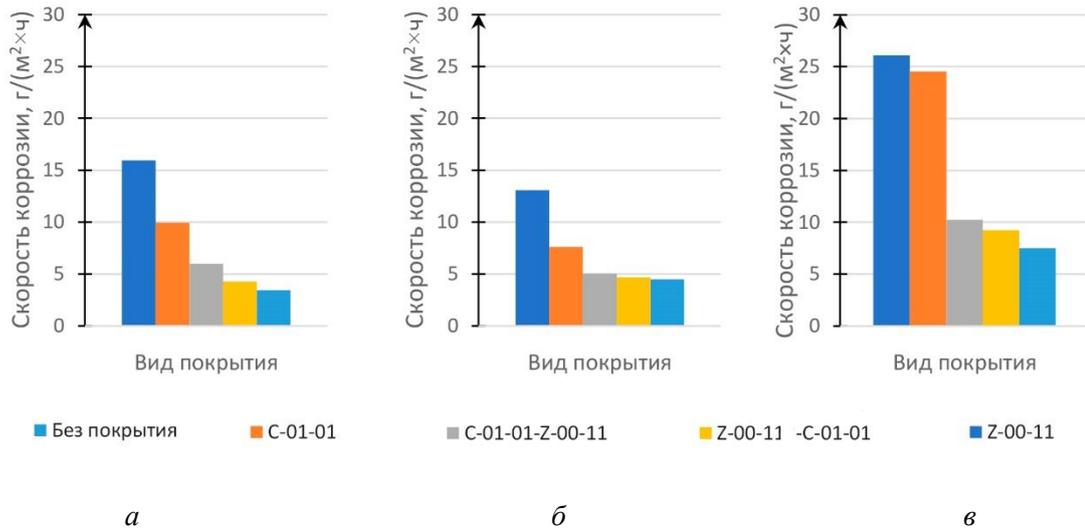


Рисунок 7 — Скорость коррозии СЧ15: а — в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, б — в растворе хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/л, в — в растворе соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/л

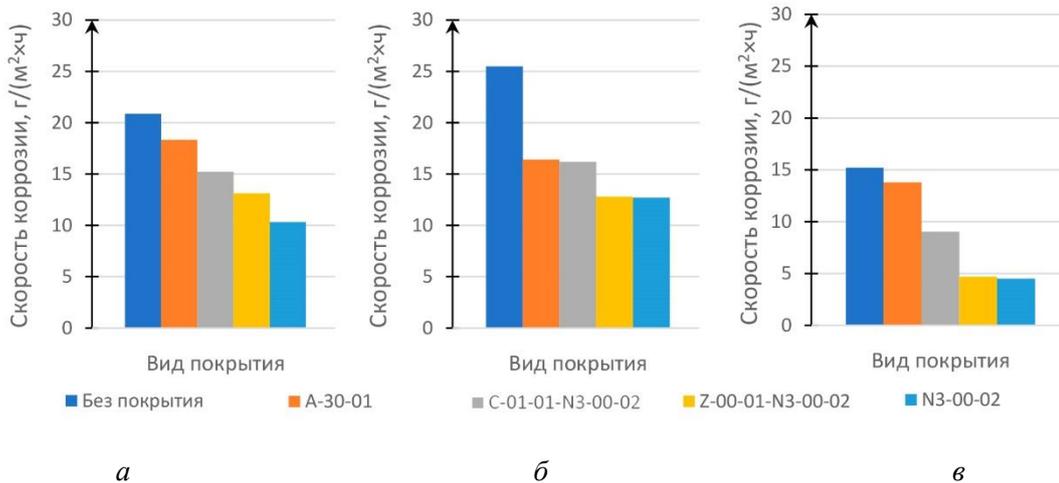


Рисунок 8 — Скорость коррозии БРОЦ5-5-5: а — в атмосфере с постоянной влажностью в присутствии коррозионно-активного агента, б — в растворе хлористого натрия с концентрацией (30±3) г/л, в — в растворе соляной кислоты с концентрацией (50±3) г/л

Проведенные испытания позволили установить, что покрытие цинка, напыленное на основу из чугуна, имеет наименьшую скорость коррозии, равную $4,5306 \times 10^{-7}$ г/м² ×ч, по сравнению с покрытием меди без подслоя, где скорость коррозии составила $24,5457 \times 10^{-7}$ г/м² ×ч. Поэтому при нанесении декоративных покрытий на изделия из чугуна с повышенными эстетическими свойствами рекомендуется наносить 2-слойное покрытие цинка, а затем меди с последующим тонированием. Напыление никелевого покрытия на основу из бронзы показало наименьшую скорость коррозии равную $4,5630 \times 10^{-7}$ г/м² ×ч, что доказывает целесообразность использования данных покрытий на объектах среднего дизайна из бронзы для получения коррозионноустойчивых зеркальных покрытий.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основании анализа информации о применении покрытий в декорировании экстерьеров был обоснован выбор холодного газодинамического напыления как основного вида покрытия в качестве базового объекта исследования при разработке новых методов нанесения покрытий для создания и художественного декорирования объектов среднего дизайна значительных размеров и возможностью локального нанесения покрывного слоя.

2. По результатам исследования физико-химических, физико-механических и защитно-декоративных свойств покрывного слоя был разработан метод декорирования объектов экстерьеров,

включающий получение комбинированного покрытия с использованием холодного газодинамического напыления меди, цинка, алюминия, латуни и никеля с последующим его тонированием химически активными растворами для повышения защитных свойств и расширения цветовой гаммы.

3. По результатам влияния химического состава тонирующих растворов на эстетические свойства объектов среднего дизайна из чугуна был усовершенствован метод холодного газодинамического напыления, позволяющий имитировать цветные металлы. Производство художественных изделий из чугуна является экономически выгодным в связи с его низкой стоимостью и высокими технологическими свойствами.

4. Разработан алгоритм проектирования дизайн-объектов из металла с возможностью модификации художественных элементов внешнего вида объекта за счет изменения цвета и блеска покрытия на изделии (фрагменте изделия). Для исследования изготовлены образцы с напыленными декорированными покрытиями и последующим тонированием. Создана интерактивная база данных, включающая состав химически активных растворов, температуру, время выдержки в растворе, шероховатость ХГДН покрытий и количественные цветовые характеристики.

5. Разработаны методы повышения прочности сцепления напыленных медных, латунных, никелевых, цинковых и алюминиевых покрытий за счет предварительной подготовки и нагрева поверхности из бронзы и чугуна. Нагрев поверхности производили до 200°C, шероховатость задавали с помощью пескоструйной обработки карбидом кремния разной фракции. Предварительная подготовка поверхностей перед нанесением покрытий позволила увеличить прочность сцепления в 1,5 раза.

6. Разработана экспериментальная установка типа «Штоковое коромысло» с программным управлением, позволяющая реализовать ускоренные испытания по ГОСТ 9.905-82 методом переменного погружения в электролит. Разработанное мобильное приложение в качестве альтернативного способа управления устройством, позволяет осуществлять дистанционное управление установкой.

7. Разработаны методы повышения коррозионной стойкости покрытий путем нанесения двухслойного покрытия с последующим тонированием для придания эстетических качеств. На поверхности из чугуна были последовательно нанесены покрытие цинка, затем меди, что увеличило коррозионную стойкость покрытия и придало поверхности медный цвет, который можно тонировать химически активными растворами и задавать необходимый тон.

8. Разработаны критерии оценки декоративности покрытий методом Делфи, полученных холодным газодинамическим напылением с последующим тонированием, включая цветовое предпочтение, насыщенность, сложность, тепло-холодность, однородность, что позволяет производить качественную оценку декоративных покрытий на художественных изделиях из металла для получения заданных эстетических свойств.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

1. Dudnik M. Gordin Y. Effect of roughness on the bond strength of decorative coating applied by cold gas-dynamic spraying // Journal of Physics: Conference Series, Mathematical modeling and computational methods in problems of hydro-aerodynamics, magnetohydrodynamics, plasma physics and astrophysics. — 2021. — Volume 2131. — P. 1–7. — Retrieved from www.scopus.com. — DOI:10.1088/1742-6596/2131/2/022035.

Публикации в изданиях из Перечня ВАК РФ

2. Дудник М. Г., Жукова Л. Т. Эстетические свойства медных порошковых покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова // Дизайн. Материалы. Технология. — № 4 (56). — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2019. — С. 73-77.

3. Дудник М. Г., Жукова Л. Т., Гордин Ю. А. Методика ускоренных коррозионных испытаний для объектов среднего дизайна. / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова, Ю. А. Гордин. // Дизайн. Материалы. Технология. — № 2(62). — Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2021. — С. 37-42. — DOI: 10.46418/1990-8997_2021_2(62)_37_42.

4. Дудник М. Г., Жукова Л. Т., Гордин Ю. А. Синтез зеркальных покрытий, нанесенных методом ХГДН на объектах бронзового литья / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова, Ю. А. Гордин. // Дизайн. Материалы. Технология. — № 1(64). — Санкт-Петербург: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2022. — С. 112-120. — DOI: 10.46418/1990-8997_2022_1(65)_112_120.

5. Дудник М. Г. Колористические свойства декоративных медных покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления / М. Г. Дудник // Известия высших учебных

заведений. Технология легкой промышленности. 2022 — Санкт-Петербург : ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2022. — № 1 — Т. 55 — С. 94 – 99. — DOI: 10.46418/0021-3489_2022_52_01_24

Публикации в сборниках научных трудов:

6. Гордин Ю.А. Анализ атмосферного воздействия на объекты статуарного дизайна / Гордин Ю. А., Дудник М. Г. // Актуальные проблемы науки и техники. 2019: Материалы национальной научно-практической конференции: Донской государственный технический университет. — Ростов-на-Дону : ФГБОУ ВО «ДГТУ», 2019. — С. 826 – 827.

7. Дудник М. Г. Анализ воздействия агрессивной среды на памятники г. Ростова-на-Дону / М. Г. Дудник, Ю. А. Гордин // Материалы XXII-ой Всероссийской научно-практической конференции студентов, магистрантов и аспирантов по направлению «Технология художественной обработки материалов». — Якутск: ООО «Компания «Дани-Алмаз», 2019. — С. 346 – 350.

8. Гордин Ю. А. Исследование коррозионной стойкости чугунного литья в объектах городского дизайна / Гордин Ю. А., Дудник М. Г. // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов: материалы XI международной научно-практической конференции вузов России. — ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2019. — С. 287 – 291.

9. Дудник М. Г. Патина на декоративных медных покрытиях, нанесенных методом холодного газодинамического напыления // Дудник М. Г., Гордин Ю. А. // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов: материалы XII международной научно-практической конференции вузов России. — ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2020. — С. 180 – 184.

10. Жукова Л. Т. Исследование отражательной способности декоративных медных покрытий, нанесенных методом холодного газодинамического напыления для объектов среднего дизайна / Л. Т. Жукова, М. Г. Дудник, Ю.А. Гордин // Наука и образование в области технической эстетики, дизайна и технологии художественной обработки материалов: материалы XIII международной научно-практической конференции вузов России. — ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2020. — С. 90 – 95.

11. Гордин Ю. А. Защитно-декоративные покрытия, полученные методом холодного газодинамического напыления в художественном литье / Ю. А. Гордин, М. Г. Дудник. Актуальные проблемы науки и техники. 2020 Материалы национальной научно-практической конференции: ФГБОУ ВО «ДГТУ», 2020 — С. 1692-1694.

12. Дудник М. Г. Влияние температуры нагрева воздушной среды на цветовые характеристики медных ХГДН покрытий / М. Г. Дудник, Ю. А. Гордин // Актуальные проблемы науки и техники. 2020 Материалы национальной научно-практической конференции: ФГБОУ ВО «ДГТУ», 2019 — С. 928 – 929.

Патенты и свидетельства об интеллектуальной собственности:

13. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2022621002 Колористическое исследование цвета ХГДН покрытий / М. Г. Дудник, Л. Т. Жукова, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО СПбГУПТД. – заявка № 2022620836, дата поступления 19 апреля 2022 г.; дата гос. регистрации в Реестре баз данных 28 апреля 2022 г.

14. Свидетельство о государственной регистрации НИОКТР № АААА-А20-120102690054-4 «Исследование защитно-декоративных свойств металлических покрытий холодного газодинамического напыления на художественных отливках из алюминия и чугуна» / Ю. А. Гордин, М. Г. Дудник, дата регистрации 26 октября 2020 г.