

**Конгломерированные композиционные порошки
для газотермического напыления.**

Калиновский В.Р., Соколов Ю.В., Ильющенко А.Ф., Троцкий В.В.,
Калиновский А.В.

Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь

Конгломерированные композиционные порошки (КП) нашли широкое применение для получения покрытий газотермическим напылением с самыми разнообразными служебными свойствами. Они используются для получения покрытий, стойких в окислительных, агрессивных газовых средах, стойких к абразивному износу, эрозии и коррозии, теплостойких, теплоизоляционных и др.

Конгломерирование позволяет путём гранулирования исходных порошков получить в пределах одной частицы сочетание самых разнообразных материалов, отличается высокой производительностью и не требует сложных технологических приёмов.

Качество порошков для газотермического напыления обусловлено надёжностью равномерной подачи материала в зону нагрева при напылении и достижением частицами значений скорости и температуры, необходимых для формирования покрытий с заданными свойствами. К основным характеристикам, определяющим качество порошков для газотермического напыления, относятся минимальный и максимальный размер частиц, их форма, стабильность гранулометрического и химического состава. Применительно к этим требованиям важными являются вопросы оптимизации технологии получения конгломерированных КП для газотермического напыления и анализ морфологии их частиц.

КП на связках получают путем образования конгломератов из исходной смеси. Соединение составляющих конгломератов между собой осуществляется с помощью связующих веществ в смесителях или распылительных устройствах. Получаемые конгломераты, в связи с их использованием как порошков для газотермического напыления, должны иметь ограниченный гранулометрический состав, определенные физико-механические свойства, химический состав конгломерированного порошка должен соответствовать задаваемому. На качество получаемых порошков оказывают влияние свойства исходных материалов, конструкция перемешивающего устройства и технологические параметры проведения процесса конгломерирования. Для исходных порошков это такие свойства, как гранулометрический состав, форма частиц, шероховатость поверхности (размер и форма микронеровностей), плотность, способность омачиваться связующим, химический состав. Для связующих веществ факторами, влияющими на конечный результат, являются температура сушки, способность смачивать порошки, прочность высушенной связки. Для осуществления взаимного однородного распределения компонентов принудительная взаимная конвективная диффузия создается в результате вращения лопастей смесителя или распылителя. Поэтому большое значение имеет режим работы перемешивающего или диспергирующего устройства.

Конгломераты можно получать при диспергировании гранул в жидкости, путем распылительной сушки или в смесителях. Зарубежные фирмы для получения конгломерированных композиционных порошков на связках используют 2 типа оборудования: различные смесители и распылительные сушилки.

Способ получения композиционных порошков для газотермического напыления в жидкой среде не нашел широкого распространения ввиду относительной длительности процесса и необходимости отделения полученного порошка от жидкой среды и последующей сушки. Отечественная промышленность не выпускает установки распылительной сушки композиционных порошков, аналогичное оборудование используется в других отраслях промышленности, откуда в принципе может быть позаимствовано.

Распылительная сушка применяется для испарения растворителя и получения из высушиваемого материала порошкообразного или гранулированного продукта. Под распылением подразумевается полное разрушение струи несжимаемой жидкости, сопровождающееся образованием массы полидисперсных капель. В распылительных сушилках оживенная суспензия дробится за счет кинетической энергии жидкости (механическое распыление) б) или кинетической энергии газа (пневматическое распыление). К механическим распылителям относятся струйные и центробежные форсунки, вращающиеся барабаны или диски и ультразвуковые распылители, к пневматическим распылителям - различного рода газовые и паровые форсунки. Диспергирование производится в сушильной камере, через которую протекает теплоноситель в газообразном состоянии (нагретый воздух, газы продуктов горения и т.п.). В зависимости от особенностей распыляемого материала и конструкции установки распылитель может быть установлен в верхней или нижней части сушильной камеры, а поток теплоносителя может быть попутным или противоположным потоку распыляемого материала. Продукты сушки падают на дно сушильной камеры, откуда затем извлекаются. В сушильных каморах можно осуществлять сушку при температуре 60-1200 °С.

В производственных условиях КП получают путем совместного распыления смеси исходных порошков и связующего вещества. Этот способ требует больших удельных габаритов сушильных установок, применения сравнительно дорогого и сложного оборудования для распыления, выделения продуктов сушки и отработанных газов, во многих случаях полученные материалы имеют небольшую насыпную плотность.

Процесс смешения сыпучих и пастообразных материалов широко применяется во многих отраслях промышленности. Многообразие смешиваемых материалов, отличающихся физико-химическими характеристиками, требованиями к конечному продукту и рядом других факторов, обуславливают разработку многочисленных конструкций смесителей применительно к определенным условиям в различных производственных процессах. В зависи-

мости от характера технологического процесса они бывают непрерывного и периодического действия.



Рис. 1. Смесители

Действие гравитационных смесителей основано на смешении сыпучих материалов под действием силы тяжести. Барабанные смесители с вращающимся корпусом являются одним из наиболее распространенных типов машин для смешивания сыпучих материалов. Корпус смесителя может быть цилиндрическим, наклонным, граненым, коническим и т.п. Лопастные смесители, как правило, имеют горизонтальный корпус (цилиндр, корыто), в котором расположены 1 и более вращающихся валов (чаще 2), снабженных лопастями различной конфигурации (лопатка, лемех, ленточная спираль и т.д.) (рис.1.а). Широко используются различные типы шнековых смесителей вертикального исполнения. Среди них наибольшее распространение в последнее время получили планетарно-шнековые смесители (рис.1.б). Основой их конструкции является конический корпус, расположенный основанием конуса вверх, в котором размещен шнековый рабочий орган, совершающий помимо вращения вокруг собственной оси сложное движение (планетарное, по эписциклоиде и т.п.). Этот вид смесителей предназначен для перемешивания и гомогенизации различного рода продуктов. Основной процесс, осуществляемый в этих смесителях, - конвективный перенос частиц, поэтому их можно применять для приготовления смесей, склонных к сегрегации. Особенно часто такие смесители используются при введении малых добавок в большие объемы смеси.

Из перечисленных типов смесителей для смешивания увлажненных и пастообразных материалов, как правило, используются лопастные и шнековые смесители. Отечественная промышленность не выпускает смесители, предназначенные для получения конгломерированных порошков, применяемых при газотермическом напылении покрытий.

Особенности получения КП на связках и необходимость максимального выхода нужного диапазона по фракционному составу определяют, требования, предъявляемые к смесителям и условиям их работы:

Поскольку в процессе перемешивания необходимо достижение гомогенности гетерогенной системы, а смешивание происходит при образовании градиентов скоростей между слоями, смесительный орган должен обеспечивать перемещение отдельных слоев относительно друг друга, в объеме смесителя должна быть исключена мертвая зона;

Смеситель должен обеспечить ведение процесса при определенном температурном режиме, который обусловлен необходимой скоростью сушки или затвердевания связующего вещества.

Практика получения КП с применением связующих веществ показала, что если структура частицы КП порошка гомодисперсная (с близким размером исходных компонентов, формирующих частицу), наиболее приемлемы для их изготовления распылительные сушилки, если же структура частицы гетеродисперсная (между дисперсностью компонентов существует большая разница, а частицы одного из них служат основой - ядром, на их поверхности размещаются частицы остальных компонентов), для их изготовления можно использовать смесители.

В КП связующее вещество является составляющей, склеивающей конгломерат. Основное назначение связки - образовывать конгломерат из различных частиц. Кроме того, связка в зависимости от ее типа и количества может выполнять и другие функции: выступать в качестве флюсующей составляющей, предохранять от разложения, вступать в химическую реакцию, участвуя в синтезе элементов покрытия.

Связующее в КП должно обеспечивать частице прочность, не допускающую ее разрушения при хранении и транспортировке через питатель. Воздействие температур не должно приводить к разрушению конгломерата в полете. Связующее вещество не должно вносить вредные примеси в покрытие. В качестве возможных связующих веществ используются: акрилаты (например, метилакрилат), поливинилхлорид, полиуретан, поливиниловый спирт, силикаты щелочных металлов и др. При выборе, связующего вещества необходимо учитывать эксплуатационные свойства покрытия. В некоторых случаях связующее вещество не должно оказывать влияния на определенные физико-химические свойства покрытия. Растворитель, имеющийся в связующем, должен хорошо смачивать все исходные материалы изготавливаемого КП. Температура рабочей камеры смесителя выбирается в соответствии с температурой испарения растворителя. Поскольку скорость испарения растворителя определяет производительность процесса конгломерирования, она должна быть максимально возможной, но при этом необходимо, чтобы высокая скорость сушки не привела к схватыванию больших объемов перемешиваемой смеси. Режим сушки должен обеспечивать полное удаление растворителя. Наличие растворителя в частице может привести к разрыву конгломерата при нагреве в высокотемпературной газовой струе. При конгломерировании смеситель должен быть оборудован принудительной вентиляцией для удаления паров растворителя во избежание образования взрывоопасных их концентраций (в случае использования воспламеняющегося растворителя), а также с точки зрения охраны труда обслуживающего персонала.

Характер образования конгломерированных порошков зависит от влияния внешних сил, возникающих под действием смесительных органов, аутогезии частиц порошков в результате действия молекулярных, кулоновских и других сил, которые могут возникать между контактирующими поверхностями и связующим веществом. В процессе образования конгломератов связка по отношению к частицам порошка находится последовательно в двух физических состояниях. В первой стадии большую роль играет адгезия жидкости, обуславливающая взаимодействие твердой поверхности частиц порошка и находящейся в контакте с ним жидкости. Смачивание ча-

стиц зависит от природы материала порошков, формы частиц, гранулометрического состава, шероховатости поверхности и природа связующего вещества. Во второй стадии главную роль играет адгезия затвердевающей или затвердевшей пленки к поверхности частиц различных материалов и когезия пленки связующего вещества.

Количество связующего вещества при конгломерировании определяется достаточным для образования конгломерата минимумом. Если связующее, кроме основного назначения связать частицы в конгломерат, параллельно используется и для выполнения других функций (как флюсующая составляющая, предохраняет от разложения, вступает в химическую реакцию с компонентами порошка, образуя новые соединения), его количество, необходимое для выполнения параллельной функции, должно быть меньше или равно оптимальному количеству, необходимому для образования конгломерата. Если требуется меньшее количество связующего, его можно брать в смеси с другими связующими, нейтральными в процессе нагрева к составляющим конгломерата.

При напылении конгломерированных КП важное значение для успешной реализации физико-химических эффектов, возникающих при протекании микрометаллургических процессов в условиях нагрева, плавления и охлаждения частицы, имеет морфология частицы разрабатываемого порошка. При этом учитываются физико-механические свойства материала макрообъемов, оставляющих композиционную частицу и характер их физико-химического взаимодействия.

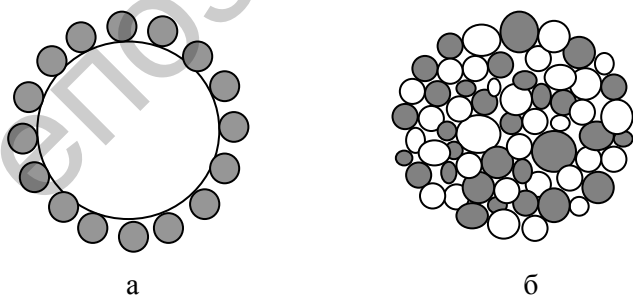


Рис. 2. Строение частиц конгломерированных порошков

Частицы конгломерированных порошков бывают двух морфологических типов (см. рис. 2. а, б.). Их строение определяется размерами и формой исходных порошков формирующих частицу. Строение композиционной частицы влияет на характер микрометаллургических процессов, протекающих во время ее нагрева и плавления.

Морфологию частиц КП можно рассмотреть с точки зрения возможности получения конгломерата, имеющего определенные размеры, необходимый контакт между составляющими и заданные физико-механические свойства. Конгломераты образуются в результате аутогезии множества частиц. Аутогезия определяется взаимным расположением, размерами и формой частиц, которые в свою очередь обуславливают число контактов между частицами. Природа этого явления имеет сложный характер вследствие наличия взаимодействующих частиц, влияющих на величину сил аутогезии в индивидуальных контактах. В этих условиях могут проявляться самые разнообразные составляющие силы аутогезии: молекулярные, капиллярные и механическое зацепление.

КП с гомодисперсной структурой частиц состоят из множества близких по размеру частиц (рис.2.б.). С точки зрения процесса газотермического напыления более благоприятным для получения качественного покрытия является использование частиц с высокой плотностью, которые обладают меньшей скоростью и более длительное время находятся в зоне нагрева. Плотность частицы КП конгломератного типа ρ_k определяется плотностью материала ρ и степенью заполнения объема γ :

$$\rho_k = \rho \cdot \gamma$$

Поэтому другим показателем, характеризующим тип структуры, является степень заполнения объема частицы материалом:

$$\gamma = V_{\text{ч}} / V_k$$

где V_k - объем шара, описанного вокруг конгломератной частицы;
 $V_{\text{ч}}$ - объем, занимаемый частичками, составляющими конгломерат.

Установлено, что при использовании дисперсных частиц одного размера максимальная степень заполнения объема конгломе-

ратной частицы составляет 0,526, при использовании дисперсных частиц различного диаметра этот показатель равен 0,653. Размер исходных порошков для получения конгломерированных частиц влияет на физико-механические свойства и равномерность распределения составляющих в пределах одной частицы. Радиус частиц исходных порошков должен быть не больше 0,3...0,4 радиуса конгломерата. Порошки с большим количеством микронеровностей на каждой частице и примерно одинаковой дисперсностью образуют конгломераты с плохой текучестью. Нецелесообразно использовать порошки одного размера, имеющие стержневую, игольчатую, чешуйчатую форму частиц. Такие частицы образуют пористые конгломераты с низким коэффициентом заполнения и недостаточным контактом между составляющими, а также обладают плохой текучестью. В то же время сочетание порошков осколочной формы с порошками, имеющими округлую, гладкую поверхность и размер, в 2...3 раза больше осколочных, позволяет получить конгломераты с хорошей текучестью. Это объясняется тем, что мелкие частицы укладываются между крупными. Формфактор конгломерированных частиц (I_{\max} / I_{\min}) - должен быть в пределах от 1 до 2, форма частиц - округлая или сферическая.

Каждая частица КП с гетеродисперсной структурой состоит из ядра, на поверхность которого с помощью связи нанесены более тонкодисперсные составляющие (см.рис 2.а.). Коэффициент заполнения объема для частиц с гетеродисперсной структурой изменяется от 0,7 до 0,95. Соотношение диаметров частиц основы и дисперсной составляющей должно быть не более чем 0,2. При уменьшении радиуса дисперсной составляющей значение коэффициента заполнения определяется материалом основы.

Анализ морфологии частиц зарубежных и отечественных КП для газотермического напыления с помощью сканирующего микроскопа и изучение среза частиц позволило установить, что реальный характер распределения составляющих отличается от модели. Дисперсная составляющая распределяется не равномерно по всей поверхности частицы, а в виде отдельных блоков. Соотношение диаметров основы и дисперсных частиц не должно превышать 0,2, так как более мелкие частицы равномерней распределяются на поверх-

ности частиц основы. Для частиц основы нежелательна гладкая поверхность или поверхность, имеющая микрорельеф, значительно меньший диаметра дисперсных частиц. Поверхность частиц основы должна иметь микрорельеф, причем размер впадин должен быть соизмерим с размером частиц дисперсной составляющей, поскольку шероховатость улучшает смачивание поверхности и значение краевого угла на шероховатой поверхности меньше, чем на гладкой. Адгезия частиц лучше, когда величина впадин рельефа поверхности соизмерима с размером частиц.

Если рельеф поверхности небольшой, то выступы имеют маленький радиус кривизны и площадь контакта частицы с поверхностью незначительна и может быть даже меньше, чем площадь контакта с гладкой поверхностью. Так как у КП форма частицы основы определяет форму частицы КП, для получения хорошей текучести частицы основы должны быть сферической, округлой или угловатой формы. С этой точки зрения нецелесообразно использовать в качестве основы частицы стержневой, игольчатой, чешуйчатой формы. Могут использоваться порошки дендритной формы, имеющие округленные выступы, формофактор исходных порошков должен быть в пределах от 1 до 2. Как показали результаты химических анализов различных материалов, КП с гетеродисперсной структурой могут содержать до 25% (по объему) дисперсной составляющей. При осуществлении технологии конгломерирования необходимо, чтобы исходные порошки на стадии поставки отвечали предъявляемым требованиям по форме частиц, микрорельефу поверхности, гранулометрическому составу. В случае несоответствия гранулометрического состава требуемому в технологический процесс вводится операция отсева или другой способ разделения на фракции.

Разработано оборудование и технология получения конгломерированных КП. Технологический цикл получения конгломерированных порошков предусматривает следующие операции: подготовку порошков и связующих; конгломерирование; обработку продуктов конгломерирования; обработку отходов.