

Получение порошков с высоким содержанием алюмооксидных фаз с использованием методов металлургической обработки алюмоматричных композиций для газотермического напыления

Рафальский И.В.¹, Лущик П.Е.¹, Руленков А.Д.², Довнар Г.В.²

¹Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», ²Белорусский национальный технический университет

В результате исследования процессов получения композиционных покрытий с использованием методов газотермического напыления и лазерной обработки, систематизации и анализа данных о формировании газотермических покрытий установлено, что газотермическое напыление в настоящее время является основным методом нанесения многофункциональных (термобарьерных, защитных) покрытий, обеспечивающих значительное повышение эксплуатационных свойств, надежности и долговечности изделий. Непрерывное развитие способов получения покрытий и разработка новых материалов и оборудования для их распыления привели к широкому использованию газотермических технологий во многих, в том числе, стратегически важных отраслях: автомобилестроение, авиастроение, энергетика, транспортное машиностроение, нефтегазовая промышленность, биомедицина, электроника, строительство и др.

Большое техническое значение имеет применение защитных покрытий, полученных методами газотермического напыления с использованием керамических порошков, преимущественно, на основе оксидов алюминия (Al_2O_3), циркония (ZrO_2), иттрия (Y_2O_3), магния (MgO), кальция (CaO) и др. Газотермические покрытия на основе керамических порошковых материалов используются, в основном, для обеспечения повышенной износостойкости, термостойкости, коррозионной стойкости, электроизоляции, а также для восстановления поверхности изделий.

Функциональные свойства и качество защитных покрытий определяются, прежде всего, параметрами технологического процесса, применяемого технического оборудования, составом и свойствами исходных материалов. В качестве исходного сырья для формирования керамических покрытий наиболее предпочтительными являются порошки, поскольку изготовление стержневых и проволочных керамических материалов сопряжено с технологическими сложностями и требует дополнительных затрат. Оптимальным является использование порошковых материалов микрометрового размера (в диапазоне 30-90 мкм).

Применение порошковых материалов в качестве исходных компонентов является предпочтительным также и в случае получения композиционных, в том числе функционально-градиентных покрытий, благодаря технологической возможности предварительного смешивания и совместного распыления нескольких различных порошков в соответствующих пропорциях, в том числе с использованием плакированных материалов.

Нанесение керамических порошковых покрытий преимущественно осуществляют методами газоплазменного напыления (APS-процесс), но также может использоваться технология высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF-процесс).

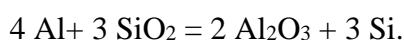
Применение наноразмерных и субмикронных порошковых материалов является актуальной проблемой газотермического напыления при получении наноструктурированных покрытий, поскольку частицы с нано- и субмикронными размерами в исходном состоянии не могут непосредственно переноситься от устройства подачи порошка к распылительному соплу. Получение наноструктурированных керамических покрытий на основе оксида алюминия может быть реализовано при использовании в качестве исходных компонентов порошков микрометрового размера, состоящих из агломерированных наноразмерных частиц (до 100 нм), либо жидких суспензий с частицами субмикрометрового или нанометрового размера (стабильный золь с наноразмерными частицами).

Типичными представителями керамических газотермических покрытий являются покрытия на основе Al_2O_3 . Независимо от исходного состояния порошка оксида алюминия, эти покрытия могут включать не только термодинамически стабильную фазу $\alpha-Al_2O_3$, но и различные переходные модификации Al_2O_3 , включая фазу $\gamma-Al_2O_3$, что приводит к снижению механических и эксплуатационных свойств покрытия по сравнению со свойствами спеченного корунда ($\alpha-Al_2O_3$).

Высокотемпературная термическая обработка (ВТО) керамического покрытия на основе оксида алюминия, полученного методами газотермического напыления, при температуре свыше $1200^\circ C$ обеспечивает возможность структурно-фазового превращения переходных модификаций Al_2O_3 в стабильную $\alpha-Al_2O_3$ фазу. Использование модифицирующих добавок (молибдена, бора) интенсифицирует этот процесс. Однако применение ВТО не может быть реализовано для большинства изделий из металлов и сплавов.

Фазовый переход $\alpha-Al_2O_3 \rightarrow \gamma-Al_2O_3$ может быть предотвращен при использовании модифицирующих добавок (в том числе оксида хрома Cr_2O_3) непосредственно в процессе распыления. Однако примесные добавки оксидов приводят к снижению свойств покрытий по сравнению со спеченным корундом, при этом процесс стабилизации $\alpha-Al_2O_3$ обеспечивается только при использовании плазмы, стабилизированной водой (WSP-процесс). В связи с этим лазерная обработка поверхности керамического газотермического покрытия представляется эффективным способом повышения его свойств.

Перспективными исходными компонентами для получения порошков с высоким содержанием алюмооксидных фаз являются продукты реакции кварцевых порошковых материалов (кремнезема) с алюминием. Технологические схемы реализации процесса синтеза кварцевых порошков с алюминием реализованы в металлургическом цикле температурно-временной обработки (ТВО) алюмоматричных кварцсодержащих композиций в жидко-твердофазном и жидком состояниях металлической основы на основе химической реакции взаимодействия алюминия с оксидом кремния:



Отношение массы алюминия, израсходованного на восстановление кремния, к массе выделившегося свободного кремния из кремнезема составляет 1,28, а соотношение массы образовавшихся алюмооксидных фаз к массе кремнезема 1,13.

Результаты спектрального анализа синтезированных оксидных фаз в алюмоматричных композициях Al/SiO_2 после их металлургической обработки (температура ТВО $800-850^\circ C$, время выдержки 1 час.), представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты спектрального анализа оксидных фаз в алюмоматричных композициях Al/SiO_2 после ТВО (температура $800-850^\circ C$, время выдержки 1 час.)

Состав химических элементов, % масс.					
Al	Si	Mg	O	C	Итого
51,8	4,7	0,4	42,8	0,3	100

Выделенные из шлаковой фазы продукты реакции после промывки и сушки были подвергнуты рентгеновскому анализу (пошаговый режим сканирования в кобальтовом монохроматизированном К-альфа излучении в диапазоне углов 2θ от 16 до 120° на дифрактометре ДРОН-3).

Установлено, что фазовый состав синтезированных оксидных фаз после металлургической обработки композиций Al/SiO_2 определяется различными модификациями оксида алюминия: кубической $Al_{2.667}O_4$ с (около 55 % мас.), ромбоэдрической Al_2O_3 (до 40 % мас.) и моноклинной $Al_{2.427}O_{3.64}$.

Параметры металлургической обработки алюмоматричных кварцсодержащих композиций Al/SiO_2 будут корректироваться в процессе изучения кинетики протекания химического взаимодействия кварцевых порошковых материалов с алюминиевым расплавом.

В качестве сырья для получения порошков с высоким содержанием алюмооксидных фаз в металлургическом цикле ТВО алюмоматричных кварцсодержащих композиций могут использоваться такие кварцсодержащие материалы, как формовочные пески (ГОСТ 2138-91). Указанные пески являются доступным и недорогим материалом, широко применяемым в литейном производстве Республики Беларусь (для приготовления форм и стержней при производстве стального, чугунного и цветного литья).

Формовочные пески в зависимости от массовой доли глинистой составляющей (частиц глинистых материалов и обломков зерен кварца и других минералов размером менее 0,02 мм) подразделяют на кварцевые (К), тощие (Т) и жирные (Ж). Кварцевые и тощие формовочные пески подразделяют на группы в зависимости от массовой доли глинистой составляющей, диоксида кремния, коэффициента однородности и среднего размера зерна, жирные - от предела прочности при сжатии во влажном состоянии и среднего размера зерна.

Анализ данных о формовочных песках показал, что оптимальные химические и фракционные составы для синтезирования алюмооксидных порошковых материалов имеют формовочные кварцевые пески марок 1К₁О₁01, 1К₁О₁016, 1К₁О₁02, 2К₁О₁01, 2К₁О₁016, 2К₁О₁02, 1К₂О₁01, 1К₂О₁016, 1К₂О₁02, 2К₂О₁01, 2К₂О₁016, 2К₂О₁02 с высокой массовой долей SiO₂ (не менее 98,0-99,0%), массовой долей глинистой составляющей не более 0,5%, коэффициентом однородности свыше 80% и средним размером зерна до 0,23 мм.

Перспективными сырьевыми ресурсами для получения порошков с высоким содержанием алюмооксидных фаз с использованием металлургического процесса переработки являются залежи силикатного песка отечественных месторождений с высоким содержанием SiO₂.