

Способы получения износостойких порошковых материалов для защитных покрытий с использованием плазмы и лазера

Студенты гр.10405119 Хорольский П.Д., Раков И.Г.
Научный руководитель – Шейнерт В.А.
Белорусский национальный технический университет
г. Минск

Для нанесения защитных покрытий многофункционального назначения с использованием высокоэнергетических тепловых потоков (плазма, лазер) используются различные составы сложных интерметаллических износостойких материалов, содержащих в том числе тугоплавкие металлы.

Например, силициды тугоплавких и переходных металлов, сплавы с высоким содержанием свободных карбидов, интерметаллические соединения с особыми свойствами и другими металлами обладают высокой температурой плавления, твердостью, жаропрочностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Для получения покрытий на основе таких соединений используют многокомпонентные порошковые смеси, поставляемые по импорту. При этом качество получаемых покрытий определяется степенью химической чистоты используемых материалов.

В настоящее время к числу наиболее активно развивающихся направлений в области защитных покрытий относятся методы газотермического напыления и вакуумного нанесения. К группе промышленно развитых методов газотермического напыления относят электродуговое, газопламенное, плазменное и детонационное напыление. Все они объединены единым принципом формирования покрытия из отдельных частиц, нагретых и ускоренных с помощью высокотемпературной газовой струи. Структура покрытий, полученных этими методами, слоистая, образована дискретными частицами с более или менее ярко выраженными границами раздела.

Главным критерием применимости материала в качестве покрытия является возможность перевода его частиц в расплавленное или высокопластичное состояние и последующая деформация их при встрече с подложкой. Высокие температуры в сочетании с возможностью широкого регулирования состава струи (инертная, восстановительная, окислительная) и скорости ее истечения обеспечивают большое разнообразие материалов, напыляемых газотермическими методами, - от самых тугоплавких металлов, оксидов, карбидов и т.п. до пластмасс.

Практический опыт применения газотермических покрытий, накопленный за последние 20-30 лет в различных отраслях промышленности показывает, что таким путем можно, как правило, в 2-5 раз уменьшить износ деталей машин, эксплуатируемых в самых разных условиях, а также эффективно восстанавливать изношенные детали.

Для получения покрытий методами газотермического напыления в настоящее время используют в основном порошок, проволоку, стержень, гибкий шнур.

Все большее распространение в последнее время получают композиционные порошки. По типу строения части различают плакированные и конгломератные частицы. Плакированные частицы представляет собой исходную частицу (ядро) одного из материалов, на поверхности которой расположены один или несколько слоев других материалов. Частица композиционного порошка конгломератного типа сформирована из множества исходных частиц нескольких материалов.

Примеры композиционных порошков с различным типом поведения при напылении представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Классификация композиционных порошков по характеру поведения при газотермическом напылении

Тип состава	Порошок
Термореагирующие композиции	
Интерметаллические	(Ni)-(Al); (Ni)-(Ti); (Co)-(Al); (NiP)-(Al); (NiCr)-(Al)-(Al) и др.
Металл – тугоплавкое соединение	(Ti)-Si ₃ N ₄); (Ti)-(SiC); (Ti)-(B ₄ C); (Zr)-(Si ₃ N ₄); (Cr) – (SiC) и др.
Термонеутральные композиции	
Металл – тугоплавкое соединение	(Co)-(WC); (Ni)-(WC); (Ni)-(Cr ₃ C ₂); (Ni)-(TiB ₂); (Cu)-(SiC); (Ni)-(TiC) и др.

Важной суммирующей характеристикой порошков на стадии их подачи к газовой горелке или плазматрону является их текучесть. Они обуславливают стабильность подачи материалов, возможность точной регулировки расхода. Для обеспечения равномерной подачи порошка желательно использовать частицы сферической (или сфероидизированной) формы с незначительной пористостью и размером не менее 10 мкм.

Таблица 2 – Свойства порошков для газотермического напыления (по данным фирм «Глидден Металз» и «Сильвания» (Нидерланды))

Состав	Морфология порошка	Размер частиц, мкм	Текучесть, с
NiBSi	Сферические частицы	-105	16
NiCrBSi	«-«	-105	18
W	Сферические частицы	44-74	8
WC-12 Co (дробленый)	Частицы неправильной формы	5-20	Не течет
WC-12 Co (литой)	Сферические частицы	44-74	8-12

Средний размер частиц порошков для газотермического напыления и широта диапазона используемой фракции являются одной из важнейших характеристик материал. Эти показатели зависят от состава напыляемого материала, используемого типа оборудования и заданных свойств покрытия.

Известные в настоящее время способы получения порошков для газотермического получения покрытий делятся на две группы: первичные (формирование исходно частицы порошка) и вторичные (модифицирование полученного исходного порошка в тех случаях, когда использование его позволяет получить покрытие с заданным комплексом свойств).

К первой группе способов относятся следующие: распыление расплава; распыление проволоки плазменной струей; механическое измельчение слитка; интеркристаллитная коррозия слитка; твердофазное восстановление оксидов газообразным или твердым восстановителем; металлокерамическое восстановление оксидов; синтез из элементов; самораспространяющийся высокотемпературный синтез (метод СВС); гальваническое и газофазное осаждение с последующим измельчением осадка; гранулирование исходных порошков, в том числе с последующим спеканием или оплавлением гранул (для порошков оксидов может быть совмещено с процессом восстановления и спекания); спекание прессовки или уплотнение без подогрева с последующим измельчением заготовки.

Ко второй группе относятся такие способы: термическое оксидирование, плакирование

(осаждение оболочки химическим, гальваническим, парофазным и другими методами); диффузионное насыщение порошка, нанесение микропорошков с использованием связующего и т.п. Могут применяться сочетания нескольких способов.

Поскольку металлические порошки, предназначенные для газотермического напыления, в основном являются высоколегированными материалами, для которых очень важно обеспечение однородности частиц по составу, для их изготовления наиболее удобен метод распыления – диспергирование струи расплавленного металла или сплава. Распыление может осуществляться струей жидкости (например, водой под большим напором), газа (нейтрального газа высокого давления или сжатого воздуха), а также механическими средствами (центробежное, ультразвуковое распыление и др.).

Частицы распыленных порошков чаще имеют сферическую форму, но могут приобретать в результате коагуляции и неправильную. В общем случае форма частиц распыленных порошков зависит от поверхностного натяжения расплава, его вязкости, содержания примесей и режима расплавления.

Методами распыления можно получать порошки практически всех металлов и сплавов различной дисперсности и состава. Для распыления тугоплавких металлов (ниобия, молибдена, вольфрама) используют дуговые плазмотроны. Распыление осуществляют в воду или в защитную среду (в последнем случае частицы порошка не окисляются). Распыленные металлы подвергают сушке, рассеву и выделению нужной фракции.

Другим распространенным способом получения порошков для напыления является механическое измельчение (дробление) компактных материалов. Этот способ применяют для хрупких металлов и сплавов, природных минералов, отходов металлургической и металлообрабатывающей промышленности, а также губчатых металлов, полученных электролизом или восстановленными газами, поскольку такая губка легко разрушается.

Механическое измельчение осуществляют в барабанах, молотковых, вибрационных и других мельницах. При этом получают так называемые осколочные порошки с частицами неправильной угловатой формы.

Рассмотренный способ имеет ряд недостатков: механическое измельчение твердых или очень мягких металлов сложно или неэкономично; кроме того, порошки могут не соответствовать техническим условиям вследствие неблагоприятной формы, наклепа частицы или загрязнения продукта материалами футеровки мельницы или мелющих тел.

Карбонильный метод получения металлических порошков основан на пиролизе (термической диссоциации) карбонильных соединений металлов. Пиролиз карбониллов проводят при температуре 250-400 °С в специальных реакторах, в которые помещают затравки. Исходным сырьем для получения карбонильных порошков служат отходы металлургического производства, металлический лом, рудные концентраты, прокатная окалина.

При определенных условиях пиролиза частицы карбонильных порошков могут иметь сферическую форму, карбонильным методом получают порошки вольфрама, железа, кобальта, молибдена, никеля, хрома и других металлов, а при разложении смеси карбониллов – порошки сплавов. Присущие карбонильным порошкам примеси кислорода и углерода легко удаляются в среде водорода при температуре 400-600 °С. В целом карбонильные порошки отличаются высокими химической активностью и чистотой.

Исходя из вышеприведенного анализа в сфере производства порошков для напыления, наиболее приемлемым способом их изготовления из интерметаллических соединений титана с точки зрения технологической простоты и минимизации затрат является прямая плавка (металлургический синтез) исходных материалов с получением компактного слитка с последующим измельчением его до необходимых фракций. Получение порошков из таких сплавов методами распыления затруднительно по ряду причин: необходимость работы в защитных атмосферах, очень высокие температуры расплава, неудовлетворительные параметры вязкости и жидкотекучести, узкий интервал кристаллизации в областях гомогенности интерметаллидов

или наоборот, очень длинный интервал в областях твердых растворов и т.д. Задачей эффективности методики получения порошков из интерметаллических соединений титана и переходных и тугоплавких металлов является получение однородного слитка с высокими термическими напряжениями, облегчающими последующее дробление. Эту задачу можно решить методами скоростного охлаждения на металлических кристаллизаторах и в жидких охлаждающих средах.

Как показали результаты предыдущих исследований, получение слитка из высших силицидов даже в графитовый кокиль не обеспечивает однородности состава по сечению. Для обеспечения структурной и химической однородности литого материала необходимо исходный расплав дробить на мелкие агрегаты и закристаллизовывать их по отдельности в охлаждающей жидкости или на металлических поверхностях. В качестве таких методов выбран способ механического дробления струи с закалкой капель в бассейне и кристаллизация между двух медных валков.

Получение порошков с высоким содержанием карбидов для нанесения износостойких покрытий тоже имеет свои особенности. Способы изготовления порошков и сплавов, содержащих углерод и карбидообразующие элементы включающие операции распыления перегретого расплава, полученного методами переплава или синтеза обеспечивают получение порошка с подавленной карбидизацией. Для получения высокой износостойкости такие детали необходимо термообрабатывать вместе с нанесенными покрытиями, что затруднительно или невозможно, или предварительно термообрабатывать порошки с целью выделения карбидов, что технологически сложно.

Для устранения указанных технологических трудностей разработана методика получения порошков и покрытий с упрочненной матрицей (аустенит и мартенсит) и высоким содержанием карбидов, включающая специальную плавку исходной заготовки, специальный режим кристаллизации и охлаждения, модифицирование расплава, совмещенный с термообработкой для максимального выделения карбидов необходимой формы, размеров и распределения, скоростного расплавления этой заготовки с минимальными перегревами над ликвидусом, распыление с получением порошка с наследственной структурой предыдущего твердого состояния.

Для достижения такого результата разрабатываются методики электродугового распыления трубной лентой заготовки и скоростная плавка в твердо-жидком состоянии, позволяющая сохранить наследственную структуру. В дальнейшем планируется апробирование и других способов скоростного термического воздействия на материал, минимизирующие процессы распада карбидной фазы.