

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

С.В. Хашковский, О.А. Шилова, Т.В. Хамова, С.С. Реутович
*Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов
им. И.В. Гребенщикова РАН,
199155, Санкт-Петербург, ул. Одоевского, 24/2. ISCLANC@yandex.ru*

В современной технике широко используются покрытия различного функционального назначения. К их числу относятся и покрытия, получаемые плазменным напылением, которые позволяют защищать конструкционные материалы от влияния агрессивных сред в экстремальных условиях эксплуатации. Однако они обладают существенным недостатком - высокой открытой пористостью. Ее величина составляет 18-20%, что отрицательно сказывается на защитных свойствах таких покрытий. Существующие способы устранения открытой пористости обладают рядом недостатков. Так, способ термообработки уже готового покрытия на поверхности покрываемого материала не применим для крупногабаритных и тонкостенных изделий. Для этого потребуется большой объем печей, а также возможна деформация самого изделия вследствие воздействия высоких температур. Таким же недостатком обладает и способ пропитки плазменных покрытий кремнийорганическими смолами, требующий последующей термообработки изделия. Наибольший интерес представляет способ снижения открытой пористости покрытий, основывающийся на механическом перемешивании напыляемого материала со стеклом. Цель такого введения повысить пластичность частиц напыляемого вещества, обеспечить их достаточную деформацию при ударе с поверхностью и, как следствие создать условия для более полного заполнения пор. Однако напыляемый материал, получаемый механическим перемешиванием компонентов, не обеспечивает в итоге получения однородных покрытий, что снижает их защитные свойства и является недостатком этого способа. В данной работе предлагается новый способ введения стекла, а именно формирование на поверхности частиц напыляемого материала стеклообразующего слоя методом золь-гель технологии.

Цель настоящей работы - синтезировать композиционный порошковый материал, представляющий собой частицы оксида алюминия, поверхность которых покрыта стеклообразующим слоем, формируемым методом золь-гель технологии и исследовать возможность его применения для получения защитных покрытий методом электродугового плазменного напыления на сталях.

Предлагаемый способ получения исходного материала для напыления заключается в перемешивании частиц порошка оксида алюминия в золе до образования однородной суспензии, ее гелеобразования и последующей сушки и термообработки получаемых гелей и ксерогелей.

Для приготовления золя к 1 молю тетраэтоксисилана (ТЭОС) приливали 1,58 молей C_2H_5OH , 2,46 молей H_2O и 0,001 молей HNO_3 . Полученный раствор выдерживали в течение 1 суток и затем добавляли к нему 0,83 моля $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 0,42 моля $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, растворенные в 42 молях H_2O . Аналогично был приготовлен золь на основе водно-спиртового раствора ТЭОСа, выдержанного в течение 30 суток. Состав золя соответствует стеклу: 23% CoO × 31% Al_2O_3 × 46% SiO_2 . В полученные золи вводили порошок оксида алюминия - $\gamma-Al_2O_3$ («ч», для хроматографии) с размером частиц 50-90 мкм и перемешивали в течение 10 мин. Соотношение золь: оксид алюминия = 80:20, 60:30, 50:50, 20:80 масс.%. Суспензии гелировали в течение 1-10 суток при комнатной температуре. Полученные гели высушивали при $100^{\circ}C$ и подвергали термообработки при $970^{\circ}C$ и $1300^{\circ}C$ в течение часа на воздухе.

Полученные композиционные порошки исследовались с помощью дифференциально-термического, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального анализов и электронно-зондовой микроскопии.

Свойства материалов, получаемых способом золь-гель технологии, во многом определяются составом и условиями получения геля, а также режимом его последующей

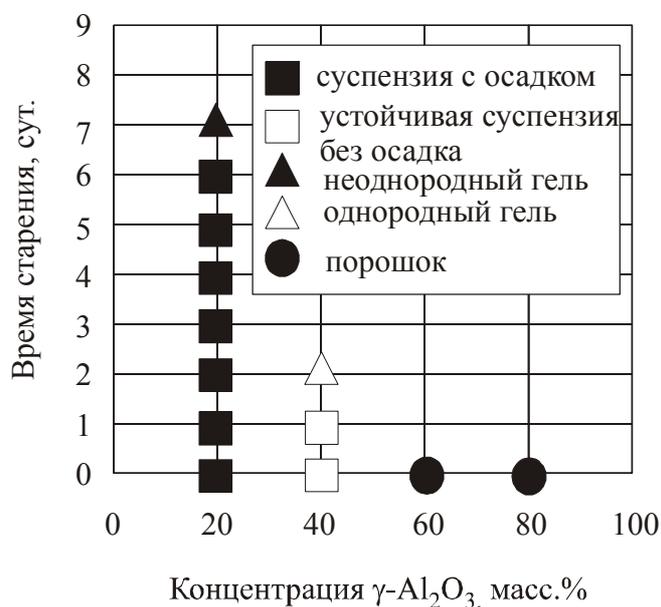


Рис.1. Изменение состояния золь-гель системы на основе водно-спиртового раствора ТЭОС, выдержанного в течение 30 суток в зависимости от концентрации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

термообработки. Поэтому первой задачей исследования было выбрать состав суспензий и определить условия, позволяющие получать однородные по структуре гели. С этой целью в процессе эксперимента изучалось влияние концентрации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и время выдержки водно-спиртового раствора ТЭОСа, используемого для приготовления золя. Полученные результаты показали снижение периода гелеобразования с ростом концентрации оксида алюминия и с применением золя на основе водно-спиртового раствора тетраэтоксисилана, выдержанного в течение 30 суток. Использование последнего позволило также получить однородный гель без признаков седиментации (см. рис.1). В случае применения золя на основе водно-спиртового раствора ТЭОСа, выдержанного в течение 1 суток, образование неоднородных гелей не происходило. Исходя из этого, была приготовлена суспензия с 50%-ным содержанием обоих компонентов, в которую было введено поверхностно-активное вещество в виде 0,1%-ного раствора поливинилового спирта (ПВС), что привело к достижению желаемого результата, а также к снижению времени гелеобразования до 1 суток. На основании полученных результатов были выбраны оптимальные составы золь и суспензий, позволяющие осуществлять воспроизводимый синтез композиционных порошков, а именно:

1-соотношение золь: оксид алюминия = 50 : 50 масс.%;

2-использование золя на основе водно-спиртового раствора ТЭОСа, выдержанного в течение 30 суток;

3-использование золя на основе водно-спиртового раствора ТЭОСа, выдержанного 1 сутки с добавкой 0,1%-ного раствора ПВС.

Для исследования влияния температуры термообработки на физико-химические процессы ксерогели были термообработаны при 970°C и 1300°C . Выбор этих температур был обусловлен результатами термического анализа. Как показали кривые ДТА, в температурном интервале $129\text{-}160^\circ\text{C}$ наблюдаются эндоэффекты, которые соответствуют удалению спирта и воды, а также разложению продуктов полимеризации ортокремневой кислоты и кристаллогидратов алюминия и кобальта с образованием аморфной смеси оксидов. Эндотермические пики с минимумом при $520\text{-}540^\circ\text{C}$ вероятнее всего связаны с дегидратацией $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. И только в интервале температур $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ появляются экзоэффекты, связанные с образованием соединений.

Дифрактограммы композиционных порошков, термообработанных при 970°C практически аморфны. Идентифицированные пики соответствуют различным модификациям оксида алюминия, а также алюмокобальтовой шпинели на рентгенограмме композиции без него.

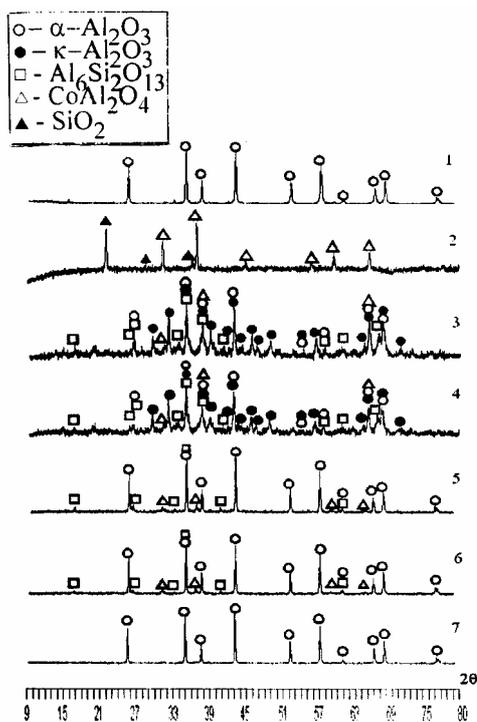


Рис.2. Рентгенофазовый анализ композиций, термообработанных при 1300°C:
 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8- массовое содержание Al₂O₃:
 100, 0, 20, 50, 50ст., 50+ПВС, 60, 80 %, соответственно.

При повышении температуры термообработки до 1300°C композиционные порошки можно разделить на две группы: содержащие κ-Al₂O₃ (дифрактограммы 3, 4, 5 рис.2) и не содержащие κ-Al₂O₃ (дифрактограммы 6, 7, 8 рис.2). Также в них выявляются дифракционные максимумы, отвечающие муллиту и шпинели. По рис.2 прослеживается изменение в содержании перечисленных фаз в зависимости от концентрации оксида алюминия. Муллитизация и содержание шпинели снижается с его увеличением и полностью отсутствует в композиции с 80%-ным содержанием Al₂O₃. Также видно резкое снижение количества аморфной фазы оксидов при переходе от композиций с 20% и 50%-ным содержанием Al₂O₃ (дифрактограммы 3, 4, 5 рис.2) к композициям с 50%-ным в присутствии ПВС и 60%-ным содержанием (дифрактограммы 6, 7, 8 рис.2). На рентгенограмме 8 она отсутствует. Кроме того, рентгенофазовый анализ композиционных порошков, полученных при 1300°C, показал наличие четких пиков, принадлежащих κ-Al₂O₃ и α-Al₂O₃ параллельно с образованием

шпинели CoAl₂O₃ и муллита 3Al₂O₃·2SiO₂, в то время в композиции на основе чистого геля (без Al₂O₃), наличие последнего не обнаружено. Отсюда следует, что образование муллита происходит в результате взаимодействия на границе раздела частица оксида алюминия - стеклообразующий слой.

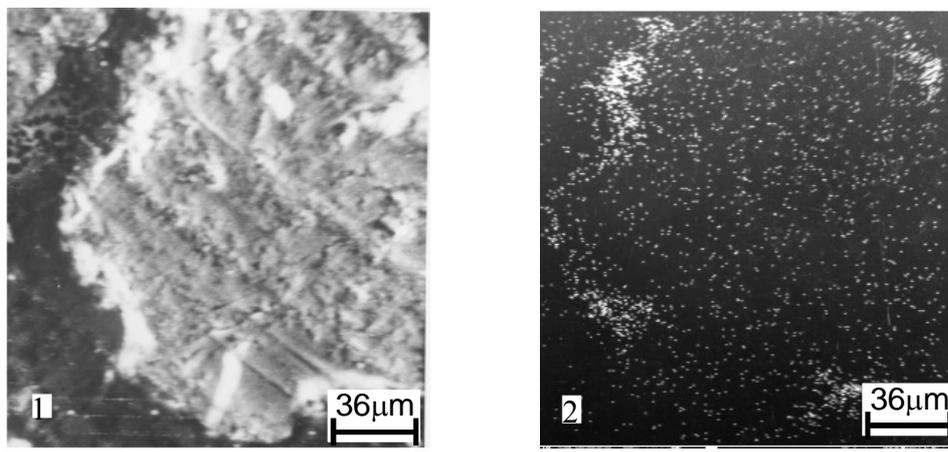


Рис.3. Микроструктура частицы синтезированного композиционного порошка после термообработки при 60°C: 1-в отраженных электронах; 2-в рентгеновских лучах Si-Kα.

На рис.3 приведен снимок частицы с поверхностью, покрытой стеклообразующим слоем, полученной с использованием золя с добавкой ПВС в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении Si-Kα. Видно, что все исследуемое поле покрыто импульсами, принадлежащими Si, однако наибольшее их скопление наблюдается у поверхности, что подтверждается результатами количественного анализа (см. таблицу).

Таблица

Данные количественного анализа
(расчет соотношения компонентов нормирован к 100%)

Анализируемые вещества (масс.%)			Анализируемый участок
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CoO	
1,21	98,7	0,13	Поперечное сечение глобулы (область ядра).
1,16	98,7	0,14	
6,87	92,87	0,25	Поперечное сечение глобулы (область периферии).
15,45	84,20	0,36	

Для получения покрытия был выбран тот же композиционный порошок. Напыление материала на стальные образцы размером 10×10×1,2 мм проводили при следующем режиме работы промышленного плазмотрона с межэлектродной дуговой вставкой: 1) подача порошка внутрь анода тангенциально; 2) скорость передвижения горелки - 150 см/мин.; 3) вольтамперные характеристики - I=200А, V=220В; 4) расход плазмообразующего газа - 50 л/мин; 5) дистанция напыления - 145 мм.

Определение оптимальной дистанции напыления осуществляли по значению адгезионной прочности и толщине получаемого покрытия. При указанном значении достигались максимальные адгезионная прочность - 394 кг/см² и толщина покрытия - 0,16 мм. На рис. 4 приведены микрофотографии полученного покрытия.

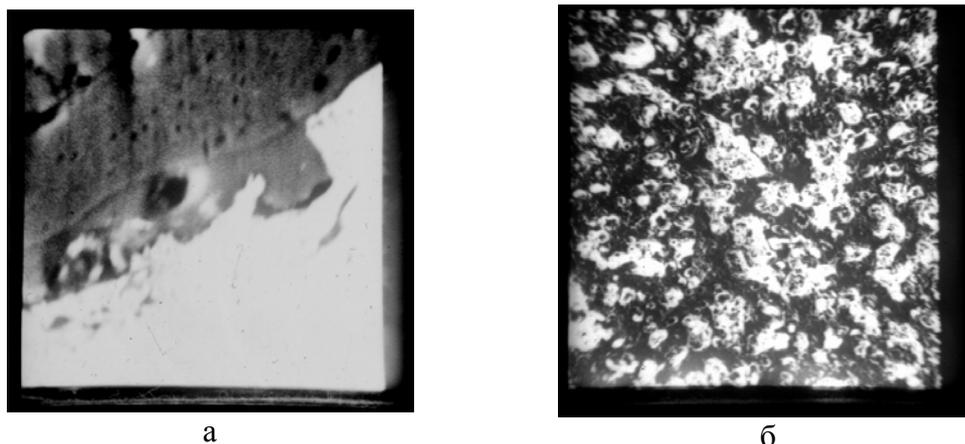


Рис. 4. Микрофотографии поперечного сечения покрытия, снятые в отраженных электронах при разных увеличениях: а - x4000; б - x1400

Заметна некоторая слоистость структуры, что характерно для всех покрытий, полученных плазменным методом. Покрытие довольно равномерное, не наблюдается присутствия сквозных пор. Микрорентгеноспектральный анализ показал однородность распределения элементов Si, Al, Co по толщине покрытия.

Испытания покрытия в агрессивных средах показали его устойчивость к разбавленным (менее 10%) серной и азотной кислотам и концентрированной соляной кислоте.

В результате проведенной работы:

- 1) синтезирован композиционный порошок, представляющий собой частицы оксида алюминия, поверхность которых покрыта стеклообразующим слоем, формируемым методом золь-гель технологии;
- 2) подтверждена теоретическая возможность применения синтезированных композиционных порошков для получения покрытий методом электродугового плазменного напыления с целью защиты сталей от воздействия агрессивных сред.