

НАНОЧАСТИЦЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ДЛЯ СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ

Е.А. Ледников, М.В. Радченко, Л.Б. Первухин

Приведен обзор и анализ современного рынка наноструктурированных материалов, составлен список передовых стран-изготовителей наноструктурированных материалов. Произведен анализ возможности применения ультрадисперсных порошковых материалов в производстве защитных покрытий методом сверхзвуковой газопорошковой наплавки.

Ключевые слова: нано, порошок, наплавка, защитное покрытие.

В соответствии с Программой развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года, правительство намерено производить активное внедрение нанотехнологий во всех областях науки и техники. Огромный объем финансирования этой программы и должный государственный контроль над исполнением, должен позволить существенно увеличить объем продаж российской продукции на мировом рынке. Развитие нанотехнологий было стимулировано разработкой полупроводниковых наноструктур, выращиваемых методами молекулярно-пучковой и металлоорганической эпитаксии, и созданием на их основе принципиально новых приборов и устройств электроники и оптоэлектроники, широко используемых сейчас в системах хранения, передачи и обработки информации, а также генной инженерии, материаловедении (поверхностное упрочнение, фуллерены, катализаторы, мембраны).

Такие материалы как нанотрубки, фуллерены и нанопорошки являются одними из приоритетных направлений развития работ в области нанотехнологий и наноматериалов. Новые методы и технологии получения порошковых материалов позволяют существенно уменьшить минимальный размер частиц входящих в их состав. На сегодняшний день уже преодолен рубеж в 5 нм. В свободной продаже имеются порошки, фракция которых составляет от 5 до 100 нм.

Наноструктурированные, они же ультрадисперсные материалы практически не встречаются в природе в свободном виде, а представляют собой искусственный продукт. Это связано с активным протеканием самопроизвольных процессов приводящих к изменениям макроструктуры самих порошков: агломерирование и слеживание. Поэтому при производстве ультрадисперсных порошков

постоянно разрабатывают и внедряют новейшие технологии производства и обработки, основанные на последних достижениях науки и техники [1]. Наночастицы определяются как частицы, имеющие диаметр от 1 до 100 нм. В действительности, около 44% нанопорошков имеет диаметр менее 30 нм. Однако стоит отметить, что 9% порошков, относящихся к этой группе, имеют диаметр более 100 нм [2]. Такое распределение размеров связано с физическими особенностями материала порошка. Например, порошки, обладающие высокой твердостью и тугоплавкостью, такие как вольфрам и хром, с трудом поддаются измельчению, поэтому и выпускаются как порошки средней и крупной фракции.

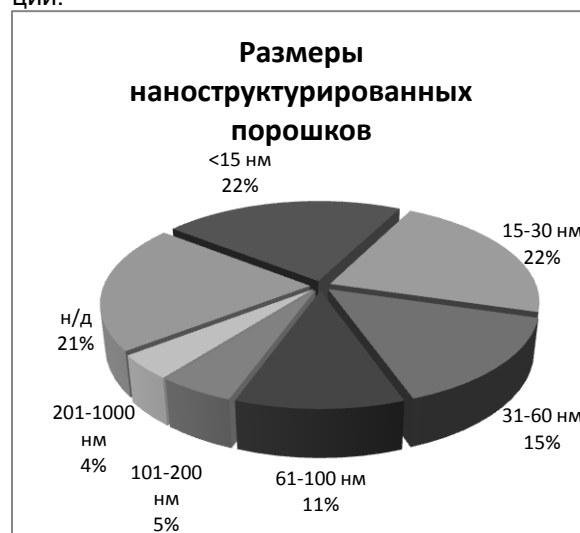


Рисунок 1 - Размеры производимых порошков

Нано - или ультрадисперсная структура формируется в результате таких процессов, как кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические

нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. В зависимости от условий и метода получения, нанопорошки имеют сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую, мелкокристаллическую или аморфную структуру. Характеристики получаемого продукта - гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, площадь удельной поверхности могут колебаться в весьма широких пределах в зависимости от способа получения [3].

Нанопорошки, применяемые в машиностроении, в зависимости от состава, можно поделить на три основные категории:

- порошки оксидов металлов;
- порошки чистых металлов;
- смеси порошков и порошки сложных оксидов.

Оксиды металлов составляют не менее 80% от общего объема производства порошков. Это связано с особенностью процесса производства. Любой материал, измельченный до нано-состояния в большей степени подвержен окислению. Это связано с тем, что поверхность контакта материала с кислородом воздуха многократно возрастает при уменьшении размера составляющих его частиц. Доля кремнезема (SiO_2), титания и глинозема (Al_2O_3) составляет 80 % от производства порошков оксидов металлов [4].

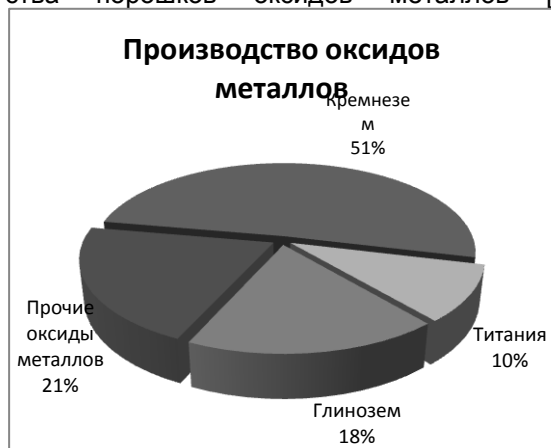


Рисунок 2 - Доля производства порошков оксидов металлов

К сожалению, ни один из вышеперечисленных оксидов в настоящее время не применим для создания защитных покрытий.

Практически все твердые металлические элементы выпускаются серийно в виде порошков чистых металлов. Промышленное применение многих из них нуждается в раз-

вити. Затраты на производство однородных порошков металлов с высокой степенью чистоты значительно выше, чем на производство оксидов тех же металлов, что связано с дополнительными методами защиты материала от окисления. По объему производства лидируют пять порошков: порошки железа, алюминия, меди, никеля и титана.



Рисунок 3 - Доля производства порошков чистых металлов

Кремний широко используется в металлургии, являясь отвердителем железа и сплавов, а также добавкой для получения жаропрочности. Кроме того, он применяется при изготовлении керамики и в сварочных прутках как восстановитель.

Сложные оксиды составляют небольшую долю объема производства. Смеси более разнообразны, хотя они в высшей степени специализированы и объем их производства очень мал по сравнению с оксидами металлов и порошками чистых металлов.

Нитрид кремния обычно используется в производстве жаропрочных и теплоизоляционных материалов, а также тепло- и коррозиестойчивых зажимов.

Наноалмазы за счет своей высокой твердости используются исключительно в обрабатывающей промышленности, обычно для нанесения прочных покрытий на полирующие и режущие инструменты и сверла, а также для создания смазывающих и износостойких покрытий. При добавлении к стали наноалмаз повышает ее коррозионную стойкость.

Вольфрамово-кобальтовый карбид широко используется для увеличения срока

НАНОЧАСТИЦЫ КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ДЛЯ СВЕРХЗВУКОВОЙ ГАЗОПОРОШКОВОЙ НАПЛАВКИ

службы инструментов, особенно металлообрабатывающих и добывающих.

Таблица 1 - Характеристики основных нанопорошков, представленных на рынке

Название	Обозначение	Средний размер частиц, нм	Насыпная плотность, г/см ³	Удельная поверхность, м ² /г	Температура плавления, °С
Алюминий	Al	50-70	1-1,2	15,5	640
Нановолокна	Al ₂ O ₃	25	0,6-0,7	350	2000
Никель	Ni	70-80	0,66	4,5-6	1452
Титан	Ti	60-80	2,85	13,8	1933
Вольфрам	W	200-500	15	1,7-2,4	3200

Основными поставщиками наноструктурированных порошков являются Северная Америка, Европа, и Азия. Как видно, Россия здесь явно отстает от других стран.

Формирование цены на нанопорошки происходит главным образом по показателям их чистоты и однородности. Размер частиц даже не столь важен. Так, стоимость основных порошков, применяемых в металлургии и машиностроении колеблется в районе 12 000 рублей за 1 кг.

Основные характеристики наноструктурированных порошков, широко представленных на потребительском рынке, приведены в таблице 1. Нанопорошки характеризуются такими величинами, как средний размер частиц, насыпная плотность, удельная поверхность и температура плавления. Удельная поверхность достигает весьма больших значений (до 350 м²/г для нановолокон). Это обуславливается малым размером фракции порошка. Как правило, цвет у нанопорошка черный или серый, что является следствием большой степени поглощения падающего света благодаря высокой шероховатости поверхности порошкового материала.

Благодаря своим уникальным свойствам, кардинально отличающимся от свойств макро- и микropорошка идентичного состава, нанопорошок, введенный в расплавленный металл способствует его модифицированию, вызывая перераспределение вредных примесей между границами зерен, размер которых уменьшается, что обуславливает повышение предела текучести, прочности, пластичности и деформируемости стали, а также приводит к снижению коэффициента трения [5]. Тугоплавкие наночастицы, обладающие температурой плавления более 1600 °С могут выступать в качестве центров кристаллизации. Малая площадь поверхности зерна порошка обуславливает большую площадь контакта между матрицей модифицируемого ма-

териала и частицами порошка. Это приводит к увеличению прочности сцепления между основной и порошковым сплавом. Также, малый размер частиц, а как следствие – их более равномерное распределение в объеме повышает сопротивляемость материала к истиранию, так как снижается вероятность выкрашивания частиц.

Благодаря таким свойствам, применение ультрадисперсных добавок при создании защитных покрытий должно давать положительный эффект в виде повышения эксплуатационных характеристик защищаемой поверхности, и как следствие - снижение материалоемкости изделия.

Модифицирование структуры металла наночастицами при создании защитного покрытия возможно различными методами: электронно-лучевой, лазерной, газовой, индукционной наплавкой, газопламенным напылением и многими другими.

Как наиболее универсальный, простой в применении и не требующий использования дорогостоящего оборудования известен метод газопламенной наплавки. Он позволяет наносить защитное покрытие на детали уже побывавшие в эксплуатации. Обычно, для этого даже не требуется их демонтаж и транспортировка в специализированные цеха. В усовершенствованном методе газопламенной наплавки применяется специальное сопло Лавала, позволяющее с высокой скоростью доставить разогретые частицы порошка до наплавляемой поверхности изделия. При уменьшении времени пребывания частиц в полете можно уменьшить и температуру, до которой их следует предварительно нагреть, так как частицы будут остывать в меньшей степени. Следовательно, можно понизить температуру пламени и снизить вероятность перегрева порошка и растворения твердых структур в металле. Это являет-

ся предпосылкой формирования высококачественного покрытия.

Использование данного метода создания защитного покрытия позволяет применять в качестве компонента порошковой смеси нанопорошки, частицы которых характеризуются наибольшей твердостью. Также, большую роль играет возможность образования ими тугоплавких высокотвердых структур. К таковым можно отнести карбиды вольфрама, хрома, вольфрамкобальтовый карбид. При наплавке защитного покрытия они будут образовывать твердые, высокопрочные структуры, существенно повышая износостойкость наплавленного покрытия. Для доставки частиц порошка от горелки к наплавляемой поверхности, необходимо применять высокоэффективные, легкоуправляемые источники тепла, к которым относится сверхзвуковое пламя.

Следует отметить, что применение наноструктурированных порошков связано с некоторыми трудностями. Так, наночастицы слишком малы чтобы самостоятельно проделывать путь между газовой горелкой и поверхностью изделия. Они будут разлетаться по пути из-за того что не обладают необходимым импульсом. Следовательно, нанопорошок должен использоваться лишь в качестве добавки к основной доли порошка с более крупной фракцией. Предполагается, что содержание наноструктурного порошка в смеси более 5 % не дает положительного эффекта. Также, высокая стоимость нанопорошка, затрудняет применение его в большем количестве.

Еще одной трудностью является формирование и поддержание однородной структуры готового порошка. Ведь мелкие частицы всегда будут просыпаться между более крупными, приводя к фракционной неоднородности смеси. Решение данной проблемы возможно путем подачи порошков различных фракций в сопло через отдельные каналы, и смешивание их непосредственно перед контактом с пламенем.

Из всего вышеизложенного следует сказать, что применение наноструктурированных порошков при создании защитных покрытий является прямой поддержкой программы правительства РФ по развитию наноиндустрии, что в свою очередь стимулирует развитие отечественного рынка ультрадисперсных материалов. Защитные покрытия, созданные с добавлением наноструктурированного порошка, обладают более высокими эксплуата-

ционными характеристиками в сравнении с покрытиями, созданными с применением порошков традиционной крупной фракции. Однако, при использовании метода сверхзвуковой газопорошковой наплавки, нанопорошки следует рассматривать лишь в качестве одного из компонентов наплавочного материала, вследствие своей высокой стоимости и физических свойств. Основной же объем порошковой смеси должен состоять из частиц более крупных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обуденов Александр Русские нанопорошки / Александр Обуденов // Российский электронный наножурнал [Электронный ресурс]: [официальный сайт]. – Электрон. текст. дан. – М., [2010]. – Режим доступа: <http://www.fabrikamisli.ru/>. – Загл. с экрана.
2. Нанопорошки. Назначение, свойства, производство // Нанотехнологии: научно-информационный портал по нанотехнологиям [Электронный ресурс]: [официальный сайт]. – Электрон. текст. дан. – М., [2010]. – Режим доступа: <http://www.nano-info.ru/>. – Загл. с экрана.
3. Анциферов В.Н. Нанопорошки: получение и свойства. Новые материалы / В.Н.Анциферов [и др.]; под общ. ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
4. Нанопорошки: описание и объемы производства // Abercade consulting [Электронный ресурс]: [сайт] / Исследовательская компания «Abercade»; разработка сайта Astronim.ru. – Электрон. дан. – М., 2008. – Режим доступа: <http://abercade.ru/research/analysis/67.html>. – Загл. с экрана.
5. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Крушенко Г.Г. Упрочнение металлических, полимерных и эластомерных материалов ультрадисперсными порошками плазмохимического синтеза. – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1999. – 312с. – Т. 14.

Ледников Е.А., аспирант,
e-mail: masterzenya@yandex.ru
тел. 8-3852-290-864,

Радченко М.В., д.т.н., профессор,
e-mail: mirad_x@mail.ru
тел. 8-3852-290-765;

ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»

Первухин Л.Б., д.т.н., проф., гл. науч. сотрудник Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, тел. 8(49652)46-376,
e-mail: bitrub@mail.ru