МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-88-100
УДК 621.762-03; 621.793

Поступила 09.10.2023
Received 09.10.2023

ПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al_2O_3–Al

И.В. РАФАЛЬСКИЙ, А.Д. РУЛЕНКОВ, О.Г. ДЕВОЙНО, Белорусский национальный технический университет, Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», г. Минск, Беларусь, ул. Я. Коласа, 24. E-mail: l.pavel@park.bntu.by

В статье представлены результаты моделирования и анализа тепловых процессов при плазменном напылении композиционных покрытий на основе системы Al_2O_3-Al. Моделирование проводилось для композиционных частиц со сферической симметрией с учетом влияния фазовых переходов при плавлении и испарении разнородных материалов в системе «алюминий-оксид алюминия» и различных размеров частиц на основе математической модели нестационарной теплопроводности с учетом внутренних источников теплоты при фазовых переходах. Приведены результаты исследований микроструктуры композиционных покрытий после плазменного напыления порошков на основе системы Al_2O_3–Al, синтезированных при металлургической обработке алюматричных кварцсодержащих композиций.

Ключевые слова. *Плазменное напыление, композиционные покрытия, система Al_2O_3–Al, тепловые процессы, моделирование, структура.*

Для цитирования. *Рафальский, И.В. Плазменное напыление композиционных покрытий на основе системы Al_2O_3–Al / И.В. Рафальский, А.Д. Руленков, О.Г. Девойно // Литье и металлургия. 2023. № 4. С. 88–100. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-88-100.*

PLASMA SPRAYING OF Al_2O_3–Al COMPOSITE COATINGS

I.V. RAFALSKI, A.D. RULENKOV, O.G. DEVOINO, Belarusian National Technical University, Science and Technology Park of BNTU "Polytechnic", Minsk, Belarus, 24, Kolasa str. E-mail: l.pavel@park.bntu.by

The article presents the results of modeling and analysis of thermal processes during plasma spraying of Al_2O_3–Al composite coatings. Modeling was carried out for composite particles with spherical symmetry, taking into account the influence of phase transitions during the melting and evaporation of dissimilar materials in the aluminum-aluminum oxide system and various particle sizes based on a mathematical model of non-stationary thermal conductivity, taking into account internal heat sources during phase transitions. The results of studies of the microstructure of composite coatings after plasma spraying of Al_2O_3–Al based powders, synthesized during metallurgical processing of aluminum matrix quartz-containing compositions, are presented.

Keywords. *Plasma spraying, composite coatings, Al_2O_3–Al system, thermal processes, modeling, structure.*

For citation. *Rafalski I.V., Rulenkov A.D., Devoino O.G. Plasma spraying of Al_2O_3–Al composite coatings. Foundry production and metallurgy, 2023, no. 4, pp. 88–100. https://doi.org/10.21122/1683-6065-2023-4-88-100.*

Введение

Применение защитных покрытий на поверхности деталей машин перспективно и экономически целесообразно как при эксплуатации в условиях действия агрессивных сред и высоких температур, так и в тех случаях, когда определяющим ресурс работы детали является величина износа.

Процессы плазменного напыления успешно применяются для упрочнения, восстановления и ремонта изделий ответственного назначения во многих отраслях промышленности, в том числе машиностроении, энергетике, строительстве, нефтегазопереработке, металлургии, электротехнике и др. В качестве материалов для напыления широко используются дисперсные (порошковые) частицы оксидной керамики, в частности, оксида алюминия Al_2O_3, обладающего высокой твердостью, огнеупорностью и химической стойкостью к агрессивным средам. Однако покрытия, полученные в результате плазменного напыления порошков на основе Al_2O_3, во многих случаях склонны к термической усталости и расслоению под механическими нагрузками из-за присущей им хрупкости и микроструктурных дефектов [1]. В связи с этим активно проводятся исследования по улучшению структуры, физико-механических и эксплуатационных свойств покрытий на основе оксидной керамики, в том числе путем добавления металлических фаз алюминия в керамическую матрицу [1–3].

Целью настоящей работы являлось исследование тепловых процессов при плазменном напылении композиционных покрытий на основе системы Al_2O_3–Al, а также структуры композиционных покрытий, полученных методом плазменного напыления порошковых материалов системы Al_2O_3–Al, синтезированных при металлургической обработке алюмоматричных кварцсодержащих композиций.

Методика анализа тепловых процессов при плазменном напылении композиционных покрытий на основе системы Al_2O_3–Al

Анализ тепловых процессов при плазменном напылении композиционных покрытий на основе системы Al_2O_3–Al проводили с использованием результатов численного моделирования процесса нагрева частиц со сферической симметрией с учетом влияния фазовых переходов при плавлении и испарении разнородных материалов в системе «алюминий–оксид алюминия» и различных размеров частиц на основе математической модели нестационарной теплопроводности с учетом внутренних источников теплоты при фазовых переходах:

$$\begin{cases} c\rho\dfrac{\partial T}{\partial t}+\sum\limits_{k=1}^{m}\rho_k L_{sk}\dfrac{\partial f_{sk}}{\partial t}+\sum\limits_{k=1}^{m}\rho_k L_{pk}\dfrac{\partial f_{pk}}{\partial t}=\dfrac{1}{r^2}\dfrac{\partial}{\partial r}\left(\lambda r^2\dfrac{\partial T}{\partial r}\right), 0<r<x(t), \quad t>0, \\ t=0: T(r)=T_0, \quad 0\le r\le R, \\ r=0:\dfrac{\partial T}{\partial r}=0; \quad t>0, \\ r=R: T=T_{PL}(x); \quad t>0, \end{cases} \tag{1}$$

где T – температура, К; t – время, с; λ – теплопроводность частицы, Вт/(м·К); C – удельная теплоемкость частицы, Дж/(кг·К); ρ – плотность композиционной частицы, кг/м^3; m – общее количество химических соединений в составе композиционной частицы; ρk – плотность k-го компонента (химического соединения) композиционной частицы, кг/м^3; L_{sk} – удельная теплота плавления k-го компонента композиционной частицы, Дж/кг; f_{sk} – функция объемной доли плавящейся фазы k-го компонента композиционной частицы, о.е.; L_{pk} – удельная теплота испарения k-го компонента композиционной частицы, Дж/кг; f_{pk} – функция объемной доли испаряющейся фазы k-го компонента композиционной частицы, о.е.; T_0 – начальная температура частицы, К; T_{PL} – температура плазмы, К; r – расстояние от расчетной точки до центра композиционной частицы, м; R – радиус композиционной частицы, м.

Представленную модель численно решали методом конечных разностей с использованием явной разностной схемы на равномерной расчетной сетке:

$$\Omega_{\tau h}=\{r_i=ih, i=\overline{0,K_h}, t^j=j\tau, j=\overline{0,K_\tau}\}, \tag{2}$$

где i, j – индексы при расчетных узлах, принимающие целочисленные значения от нуля до K_h и K_τ соответственно; K_h и K_τ – параметры, определяющие число расчетных узлов соответственно для координаты r и времени t; h, τ – шаг изменения параметров r и t соответственно.

Вычисления проводили в предположении равномерного (линейного) характера процессов плавления и испарения компонентов композиционной частицы (алюминия и оксида алюминия), не взаимодействующих химически между собой, при фазовых переходах. Функции объемной доли плавящейся и испарившейся фаз k-го компонента композиционной частицы определяли для интервалов температур (T_1; T_2) из соотношения

$$\frac{\partial f_S}{\partial t}=\frac{df_S}{dT}\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{1}{T_2-T_1}\frac{\partial T}{\partial t}. \tag{3}$$

Расчет температуры проводили на основе численного решения дифференциального уравнения (1) после аппроксимации частных производных конечными разностями с учетом влияния температуры на удельную теплоемкость, теплопроводность и плотность химических соединений, входящих в состав композиционной частицы (для алюминия с учетом данных работы [4]):

$$T_i^{j+1}=T_i^j+\frac{1}{[c(T_i^j)\rho(T_i^j)+\sum\limits_{k=1}^{m}\varphi_k(T_i^j)+\sum\limits_{k=1}^{m}\varphi_k(T_i^j)]}\frac{\tau}{r_i^2 h}\times$$

$$\times\left(\lambda_{i+1/2}^j r_{i+1/2}^2\frac{T_{i+1}^j-T_i^j}{h}-\lambda_{i-1/2}^j r_{i-1/2}^2\frac{T_i^j-T_{i-1}^j}{h}\right), \quad i=1,\ldots,K_h; j\ge 0,$$

$$\phi_k(T_i^j)=\begin{cases}0, & T_i^j<T_{Sk}, \quad T_i^j>T_{Lk},\\ n_k\rho_k(T_i^j)L_{Sk}/(T_{Lk}-T_{Sk}), & T_{Sk}\le T_i^j\le T_{Lk},\end{cases} \tag{4}$$

$$\varphi_k(T_i^j)=\begin{cases}0, & T_i^j<T_{p1k}, \quad T_i^j>T_{p2k},\\ n_k\rho_k(T_i^j)L_{pk}/(T_{p2k}-T_{p1k}), & T_{p1k}\le T_i^j\le T_{p2k},\end{cases}$$

$$c(T_i^j)=\sum_{k=1}^{m}n_k c_k(T_i^j), \quad \rho(T_i^j)=\sum_{k=1}^{m}n_k\rho_k(T_i^j), \quad \lambda(T_i^j)=\sum_{k=1}^{m}n_k\lambda_k(T_i^j),$$

$$\lambda_{i+1/2}^j=\frac{\lambda_{i+1}^j+\lambda_i^j}{2}, \quad \lambda_{i-1/2}^j=\frac{\lambda_i^j+\lambda_{i-1}^j}{2}, \quad r_{i+1/2}=\frac{r_i+r_{i+1}}{2}, \quad r_{i-1/2}=\frac{r_{i-1}+r_i}{2},$$

где $c_k(T_i^j)$, $\rho_k(T_i^j)$, $\lambda_k(T_i^j)$ – удельная теплоемкость, $\frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{K}}$; плотность, кг/м^3; теплопроводность, $\frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{K}}$, k-го компонента частицы при температуре T_i^j соответственно; T_{Sk}, T_{Lk}, T_{p1k}, T_{p2k} – температуры начала и окончания фазовых переходов (плавления и испарения) k-го компонента, K; n_k – концентрация k-го компонента в композиционной частице, о.е.

Функцию температуры плазмы $T_{PL(x)}$ в граничном условии (1) определяли с использованием данных работы [5] при условии начальной температуры плазмы 12 000 K на расстоянии 0,1 м от плазмотрона ($T_{\max}$) и скорости потока 1000 м/с из соотношения

$$T_{PL}(x)=0,01T_{\max}x^{-2}. \tag{5}$$

Анализ процессов нагрева и структурообразования композиционных покрытий при напылении дисперсных частиц системы Al_2O_3-Al

На рис. 1–3 представлены результаты численного решения условий нагрева композиционной частицы системы «алюминий-оксид алюминия» при плазменном напылении с учетом различного содержания алюминия и оксида алюминия.

Анализ полученных результатов численного моделирования процесса нагрева композиционной частицы системы Al_2O_3–Al при плазменном напылении на стальную подложку показал, что частицы со средним диаметром до 35 мкм в плазменной струе полностью испарятся (рис. 1) вне зависимости от состава композиционной частицы.

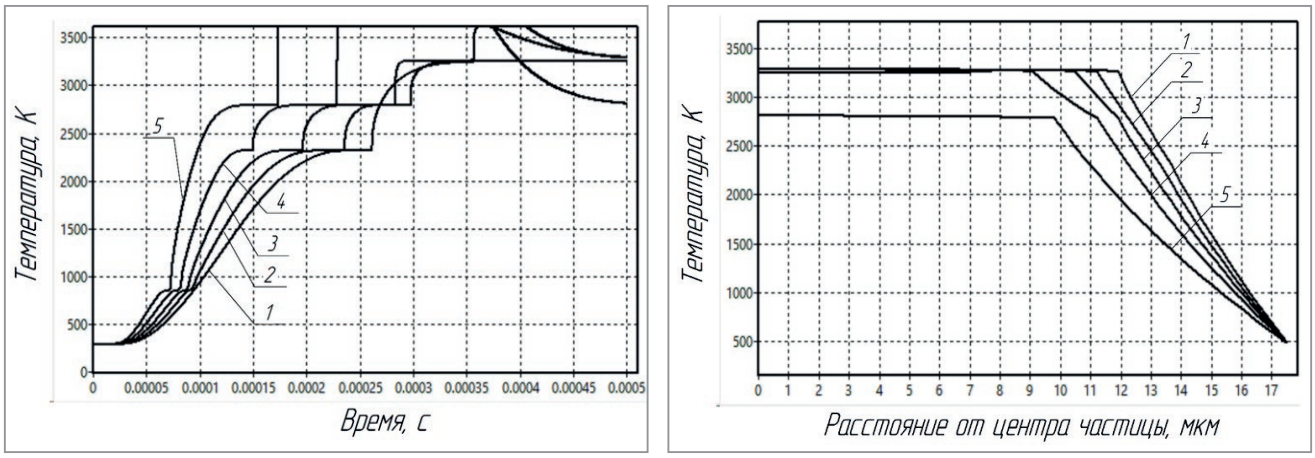
При диаметре частиц свыше 55 мкм большое влияние на температурный профиль композиционной частицы оказывает соотношение фаз алюминия и оксида алюминия (рис. 2, 3). При этом с увеличением содержания алюминия в составе существенно уменьшается размер композиционной частицы в плазменной струе (алюминий за время от 2,5 $\cdot10^{-4}$ до 3$\cdot10^{-4}$ с в струе плазмы успевает полностью испариться).

Частицы диаметром 75 мкм с содержанием 100 % оксида алюминия полностью не расплавляются в плазменной струе (при условии начальной температуры плазмы 12 000 K), однако при содержании металлического алюминия от 25 до 50 % композиционная частица успевает расплавиться за 3,5$\cdot10^{-4}$ – 4,5$\cdot10^{-4}$ с. При этом происходит частичное испарение алюминия, а при содержании алюминия 100 % частица диаметром 75 мкм испаряется полностью (рис. 3, *б*).

Таким образом, результаты численного анализа условий нагрева композиционной частицы системы Al_2O_3–Al при плазменном напылении на подложку с учетом различного содержания алюминия и оксида алюминия показали, что оптимальным размером частиц являются значения в интервале от 55 до 75 мкм, а увеличение количества алюминия в составе порошка свыше 75 % нецелесообразно.

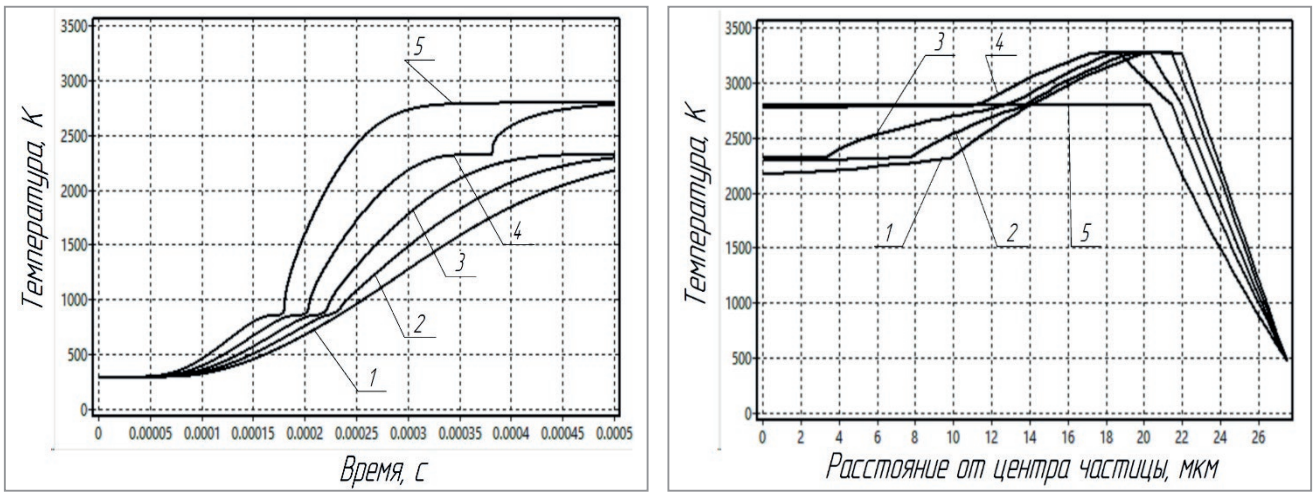
Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности излома композиционных покрытий после плазменного напыления порошков на основе системы Al_2O_3–Al, синтезированных при металлургической обработке алюмоматричных кварцсодержащих композиций [6], приведены на рис. 4.

Исходя из анализа результатов, установлено, что композиционное покрытие представляет собой многокомпонентную металлокерамическую структуру с микронными, субмикронными и наноразмерными включениями, преимущественно состоящими из алюминия и оксида алюминия, с неравномерно расположенными примесными соединениями, включающими преимущественно элементы кремния, меди и магния.



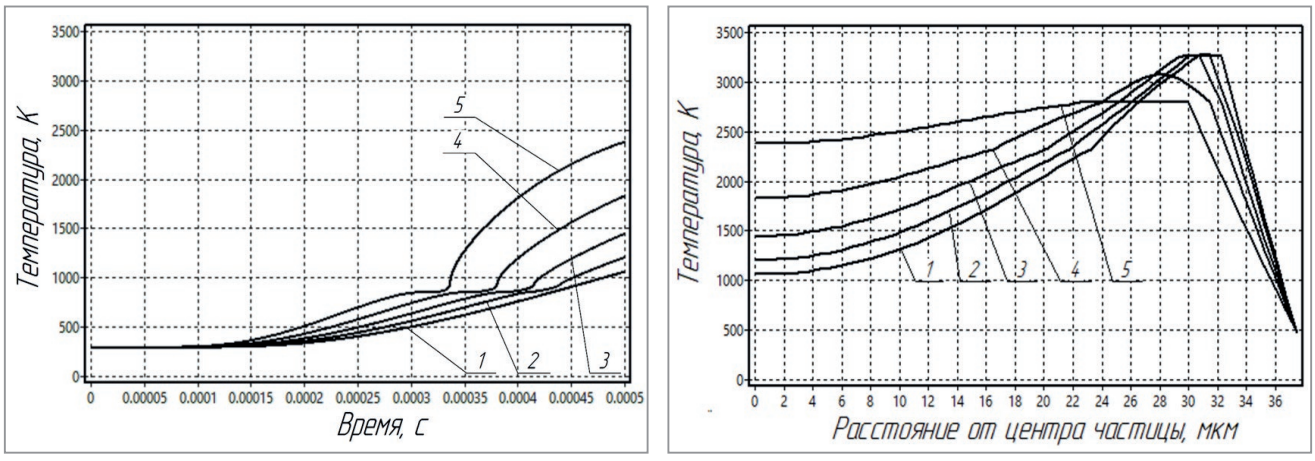
а *б*

Рис. 1. Температура в центре *(а)* и по сечению (*б*, для времени $5 \cdot 10^{-4}$ с) сферической композиционной частицы системы Al_2O_3-Al диаметром 35 мкм при плазменном напылении с учетом различного содержания алюминия и оксида алюминия: *1* – 0 %; 2 – 25; 3–50; 4 – 75; 5 – 100 % Al



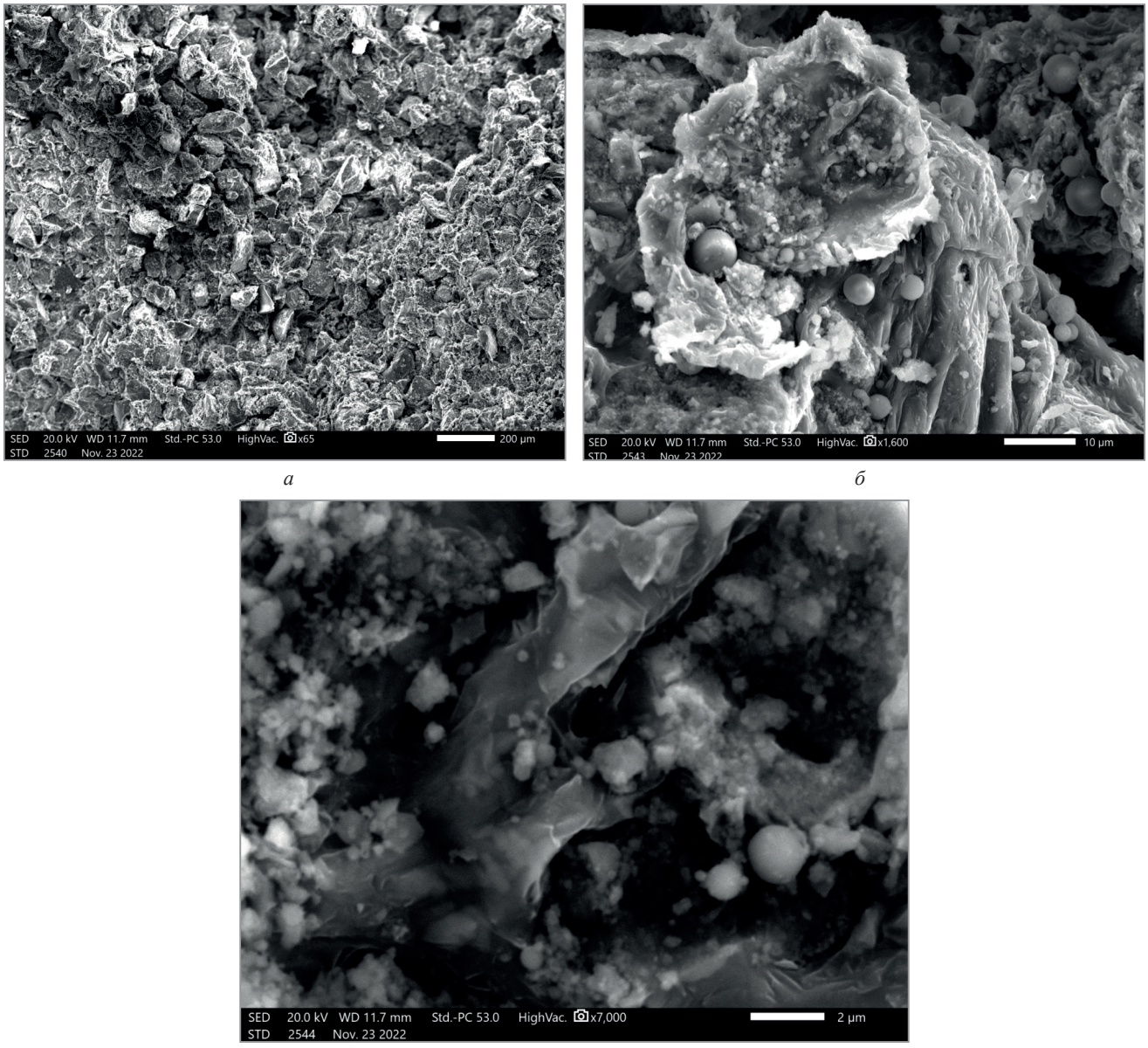
а *б*

Рис. 2. Температура в центре *(а)* и по сечению (*б*, для времени $5 \cdot 10^{-4}$ с) сферической композиционной частицы системы Al_2O_3-Al диаметром 55 мкм при плазменном напылении с учетом различного содержания алюминия и оксида алюминия: *1* – 0 %; 2 – 25; 3–50; 4 – 75; 5 – 100 % Al



а *б*

Рис. 3. Температура в центре *(а)* и по сечению (*б*, для времени $5 \cdot 10^{-4}$ с) сферической композиционной частицы системы Al_2O_3-Al диаметром 75 мкм при плазменном напылении с учетом различного содержания алюминия и оксида алюминия: *1* – 0; 2 – 25 %; 3–50; 4 – 75; 5 – 100 % Al



а *б*

в

Рис.4. Топография поверхности излома покрытия, полученного плазменным напылением порошка на основе системы Al_2O_3-Al, синтезированного при металлургической обработке алюмоматричных кварцсодержащих композиций при различных увеличениях: *а* – × 65; *б* – × 1600; *в* – × 7000

Полученные результаты могут быть использованы при разработке составов и технологических процессов плазменного напыления порошковых материалов на основе системы Al_2O_3–Al с целью получения защитных композиционных покрытий на поверхности деталей машин и инструментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3-Al composite coatings deposited by plasma spraying / Z. Yin [et al.] // Applied Surface Science. – 2008. – Vol. 254. – P. 1636–1643.

2. Studies on composite coatings prepared by plasma spraying Fe_2O_3–Al self-reaction composite powders / Y. C. Dong [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 179. – Iss. 2–3. – P. 223–228.

3. Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO_2-Al composite coatings / S. O. Chwa [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol. 194. – Iss. 2–3. – P. 215–224.

4. Thermophysical Properties of Liquid Aluminum / M. Leitner [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2017. – Vol. 48A. – P. 3036–3045.

5. Simulation of the Particle Melting Degree in Air Plasma Spraying / K. Bobzin [et al.] // Journal of Physics: Conf. Series 825. – 2017 (012002). – 12 p.

6. Процессы переработки солевых шлаков алюминиевого производства для получения порошкового материала с высоким содержанием алюмооксидных фаз / Б. М. Немененок [и др.] // Литье и металлургия. – 2022. – № 4. – С. 88–96.

REFERENCES

1. **Yin Z., Tao S., Zhou X. [et al.]** Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3-Al composite coatings deposited by plasma spraying. *Applied Surface Science,* 2008, vol. 254, pp. 1636–1643.

2. **Dong Y. C., Yan D. R., He J. N. [et al.]** Studies on composite coatings prepared by plasma spraying Fe_2O_3-Al self-reaction composite powders. *Surface and Coatings Technology,* 2004, vol. 179, iss. 2–3, pp. 223–228.

3. **Chwa S. O., Klein D., Toma F. L. [et al.]** Microstructure and mechanical properties of plasma sprayed nanostructured TiO2–Al composite coatings. *Surface and Coatings Technology,* 2005, vol. 194, Issues 2–3, pp. 215–224.

4. **Leitner M., Leitner T., Schmon A. [et al.]** Thermophysical Properties of Liquid Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, vol. 48A, pp. 3036–3045.

5. **Bobzin K., Öte M., Knoch M. A. [et al.]** Simulation of the Particle Melting Degree in Air Plasma Spraying. *Journal of Physics: Conf. Series 825*, 2017 (012002), 12 p.

6. **Nemenenok B. M., Rafalski I. V., Lushchik P. E. [et al.]** Processy pererabotki solevyh shlakov aljuminievogo proizvodstva dlja poluchenija poroshkovogo materiala s vysokom soderzhaniem aljumooksidnyh faz [Processes of salt slag recycling in aluminum production to obtain powder material with a high content of aluminum oxide phases]. *Lit'e i metallurgija = Foundry production and metallurgy,* 2022, no. 4, pp. 88–96.