

УДК 621.793.7

А.Т. Цыркин¹, канд. техн. наук, А.Н. Михайлов², д-р техн. наук, проф.,
А.М. Петров¹, В.В. Головятинская¹, М.Г. Петров¹

¹ Частное предприятие "ДЕПЛА", г. Луганск, Украина

² Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, Украина
Тел./Факс: +38 (062) 3050104; E-mail: tm@mech.dgtu.donetsk.ua

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ИЗ ШЛАКА ПЛАВКИ ВТОРИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Отработана технология получения композиционного порошкового материала из шлака плавки вторичных алюминиевых сплавов для детонационного напыления покрытий и исследованы его физико-технологические свойства.

Ключевые слова: покрытия, алюминиевый шлак, трение, плотность, напыление, глинозем, полидисперсность.

Введение

Для получения износостойких покрытий методом детонационного напыления в качестве исходного порошкового материала может быть использован оксид алюминия (Al_2O_3) [1-4]. При работе покрытия, полученного из Al_2O_3 в паре с закаленной сталью в условиях сухого и полужидкостного трения с нагрузками 5?25 МПа, показатели износостойкости превосходят цементированные и азотированные стали в 2?2,5 раза, а белый чугун в 5?6 раз [2].

Для детонационного напыления применяют также смеси Al_2O_3 с оксидами титана, хрома и др. материалами. При высокой износостойкости покрытия на основе Al_2O_3 имеют невысокие прочностные и пластические свойства. Однако наиболее низкую прочность сцепления с основой имеет покрытие из Al_2O_3 без добавок [1].

Необходимо отметить, что приведенные литературные источники не содержат данных о марках и свойствах используемого для напыления Al_2O_3 . Вместе с тем его свойства в зависимости от марок различаются.

Al_2O_3 – белый тугоплавкий порошок, средняя температура плавления – 2044°C, температура кипения – 3530°C, по твердости близок к алмазу [5]. Известно несколько кристаллических форм Al_2O_3 , плотность которых изменяется от 3,61 до 3,99 г/см³ (табл. 1).

Таблица 1. Плотность Al_2O_3 различных модификаций

Модификация	$\alpha-Al_2O_3$	$\Theta-Al_2O_3$	$\gamma-Al_2O_3$	$k-Al_2O_3$
Плотность, г/см ³	3,99	3,61	3,68	3,77

Наиболее распространен $\alpha-Al_2O_3$ (корунд). Его свойства следующие: плотность 3,99 г/см³, температура плавления – 2038?2054°C; предел прочности, МПа: при растяжении – 260, изгибе – 150, сжатии – 4000. Модуль упругости – 382 ГПа, твердость по шкале Мооса – 9, микротвердость – 2050 ГПа [5].

При нанесении детонационных покрытий из Al_2O_3 используется порошок глинозема марок Г-00, Г-0 [1]. Согласно ГОСТ 6912-87, ГОСТ 30558-98, ГОСТ 30559-

98 промисленность выпускает глинозем также других марок, отличающихся количеством $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, примесей, гранулометрическим составом, величиной угла естественного откоса, характеризующего текучесть порошка.

Глинозем представляет собой белый кристаллический порошок, состоящий из различных модификаций оксида алюминия. В зависимости от марки, он содержит от 20 до 95% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и примеси, %: SiO_2 – 0,02?0,12; Fe_2O_3 – 0,3?0,6; оксиды *Ti*, *V*, *Cr*, *Mn* до 0,03; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ от 0,1?0,5; потери при прокаливании – от 0,2 до 1,5 %. Глинозем марок Г-00, Г-0, Г-1, Г-2 имеет насыпную плотность 0,70?1,00 г/см³, марки ГК – 0,65?0,75 г/см³. Истинная плотность глинозема, г/см³ – 3,9?3,96. Угол откоса составляет у марок Г – 27?40°, ГК – 46?58°.

Данные о гранулометрическом составе противоречивы. Так, согласно данным, приведенных в интернете, глинозем марок Г-00, Г-0, Г-1, Г-2 ГОСТ 30558-98 производства ОАО «Бокситогорский глинозем» содержит от 20 до 40 % $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имеет насыпную плотность без уплотнения 0,70?1,00 г/см³ и гранулометрический состав, приведенный в табл. 2.

Таблица 2. Гранулометрический состав глинозема марок Г-0 и Г-2

Марка	Содержание частиц, %, размером, мкм					Средний размер, мкм
	-100+63	-63+40	-40+25	-25+10	-10	
Г-0	4?7	15?30	40?50	14?30	1?3	32?48
Г-2	6?12	20?45	20?30	6?15	1?5	42?50

Согласно работы [6] глинозем марки Г-00 Ачинского глиноземного комбината состоит в основном из крупных частиц (табл. 3).

Таблица 3. Гранулометрический состав глинозема марок Г-00

Грансостав в % (сертификат)	+156 мкм	+125 мкм	-45 мкм
Г-00	12,08	23,10	22,90

Кроме глинозема известен электрокорунд – искусственно синтезированный синтетический корунд, содержащий 88?99 % Al_2O_3 . Микротвердость электрокорунда лежит в пределах 1800?2400 ГПа, плотность – 4 г/см³. Электрокорунд размягчается при температуре 1750°C, плавится при температуре 2050°C.

Известна работа [7], в которой приведены результаты исследований свойств электрокорунда марки 15А (ГОСТ 3647-71) и глинозема марки А-90 (ГОСТ 6912-74) (табл. 4). ГОСТ 3647-71 распространяется на шлифовальные материалы и характеризует их классификацию, зернистость и зерновой состав, указывает методы контроля и не содержит информации об электрокорунде марки 15А, а в ГОСТе 6912-74 нет данных о глиноземе марки А-90. Это снижает возможность сопоставить приведенные данные с результатами других исследований.

Известно [2, 3], что на качество детонационного покрытия значительное влияние оказывают размеры и форма порошковых частиц. Для детонационного напыления наиболее благоприятными по гранулометрическому составу являются порошки с размерами частиц 10?50 мкм. Нижний предел ограничивается снижением текучести,

что затрудняет дозирование. Кроме того, мелкие частицы при нагреве испаряются, а применение крупных частиц ограничивается возможностью их объемного нагрева до температуры плавления. Во многих случаях размер частиц порошкового материала зависит от метода его изготовления и особенностей технологической подготовки [8].

Таблица 4. Свойства электрокорунда марки 15А и глинозема марки А-90

Порошок	Фракции, мкм	Текучесть, г/с	Насыпная плотность, 10^4 , н/м ³	Угол откоса, град	Скорость истечения 10^6 , см ³ /с
Электрокорунд марки 15А (ГОСТ 3647-71)	28?10	не течет	1,51	63	-
Глинозем марки А- 90 (ГОСТ 6912-74)	40?200	89	0,953	32	0,59

Большое значение имеет полидисперсность порошков. Для получения однородного покрытия необходимо иметь равномерный распыл. При большей однородности порошкового материала более удобно выбрать характеристики параметров работы установки детонационного нанесения покрытий (УДНП) для соответствующего размера частиц с целью оптимизации процессов их ускорения и нагрева [3].

Таким образом, порошки глинозема, используемые при детонационном напылении, имеют различные физико-механические свойства, которые не всегда удовлетворяют требования технологических параметров работы УДНП, и в зависимости от марки и производителя имеют различные свойства, что, безусловно, оказывает влияние на качество и свойства покрытий.

Поэтому представляет интерес разработка технологии получения композиционного материала, содержащего Al_2O_3 , имеющего детерминированные свойства с более узким диапазоном гранулометрического состава.

Ежегодно в Украине производится 210 тыс. тонн алюминия. Около 100 тыс. тонн производится методом вторичного переплава алюминиевого лома, в результате чего образуется значительное количество шлака, содержащего большое процент оксида алюминия [9]. До последнего времени ни в Украине, ни за рубежом нет рационального способа переработки шлака алюминия в ценную продукцию. Поэтому представляется целесообразным переработать его в композиционный порошковый материал, содержащий оксид алюминия и пригодный для нанесения износостойких покрытий методом детонационного напыления.

Основное содержание и результаты работы

Литературные данные о составе шлаков противоречивы. Как видно из табл. 5, шлак плавки вторичных алюминиевых сплавов может содержать от 20 до 70 % Al_2O_3 и другие компоненты, в основном, SiO_2 (?14 %), что связано с различиями в технологии плавки на различных предприятиях, видах выплавляемых сплавов, применяемых флюсах [9-11].

Поэтому важным условием получения качественного продукта является использование шлака одного производителя, проведение операции усреднения и выполнение контрольных операций.

Таблица 5. Химический состав шлака плавки вторичного алюминия

<i>Al</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>MnO</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>KCl</i>	<i>NaCl</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>ППП</i>
30,40	20,30	8,10	0,2,0,3	-	-	-	-	-	-	-	-
6,6,19,1	50,70	9,14	-	1,5,2,5	1,2,4,0	1,2,12	-	-	-	-	-
11,1	57	7,2	-	4,8	-	5,0	0,21	3,4	0,05	0,01	11,24
-	66,2	10,8	-	19,7	следы	6,8	-	-	-	-	-

Для получения порошка был использован шлак одного производителя – СП "Интерсплав" г. Свердловск, Украина. Шлак трех различных плавов смешивали в лабораторной шаровой мельнице, отсеивали фракцию менее 50 мкм, а крупную фракцию измельчали в той же мельнице. Мелкую фракцию подвергали магнитной сепарации, обжигали при температуре 1200°C в течении 45 мин., определяли потери при обжиге, состав до и после обжига, исследовали насыпную плотность с использованием воронки по ГОСТ19440-94, текучесть, которую определяли по времени истечения навески порошка массой 50 г из воронки с отверстием 5 мм в соответствии с ГОСТ 20899-75, форму частиц по ГОСТ 25849-83, гранулометрический состав по ГОСТ 23402-78, истинную плотность порошковых частиц методом пикнометрии.

Шлак сушили и просеивали через сито с размерами ячеек 50 мкм. Установлено, что содержание в шлаке частиц с размерами менее 50 мкм составляет всего 11,3 %. Поэтому шлак измельчали в лабораторной шаровой мельнице, периодически отсеивая мелкую фракцию и добавляя в мельницу новые порции шлака. Полученный порошок подвергали магнитной сепарации, в результате которой было удалено 0,34% магнитной составляющей. Насыпная плотность полученного порошка составила 0,56 г/см³.

При обжиге на поверхности шлака образуется корочка, которая легко разрушается при обработке в шаровой мельнице. После обжига наблюдается увеличение массы порошка в среднем на 14,8%, при росте содержания *Al₂O₃* и уменьшение количества примесей (табл. 6).

Таблица 6. Химический состав шлака до и после обжига

Об- жиг	<i>Al₂O₃</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>TiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>SO₃</i>	<i>Al</i>
до	28,52	22,54	3,15	0,36	17,76	3,61	0,16	1,84	4,38	0,82	18
после	54,14	19,9	1,88	0,29	17,24	3,18	-	-	4,33	-	-

Насыпная плотность порошка повысилась и составила 0,69 г/см³. Текучесть равнялась 89 г/с. Гранулометрический состав порошка, полученный в результате его обработки, приведен в табл. 7.

Таблица 7. Гранулометрический состав порошка

Содержание частиц, %, размером, мм				
<0,05	<0,04	<0,03	<0,02	<0,01
17	22	18	22	21

Рассчитан средний размер частиц порошка d_{cp} , среднеквадратичное отклонение размеров частиц от их среднего значения: σ , коэффициент вариации, характеризующий степень полидисперсности η [13]:

$$d_{cp} = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i}; \sigma = \left[\frac{\sum (d_i - d_{cp})^2 m_i}{\sum m_i} \right]^{0,5}; \eta = \frac{\sigma}{d_{cp}},$$

где d_{cp} – средний размер частиц порошка;

m_i - масса i – той фракции порошка;

d_i - средний арифметический размер частиц порошка в i – той фракции;

σ – среднее квадратичное отклонение размеров частиц порошка от их среднего значения;

η – степень полидисперсности.

Средний размер частиц порошка составил 0,0242 мм; среднеквадратичное отклонение размеров частиц от их среднего значения $\sigma = 0,014$; степень полидисперсности $\eta = 0,578$.

Форма частиц, полученная в результате обработки в шаровой мельнице, показана на рис. 1.

Истинная плотность порошковых частиц, определенная методом пикнометрии, составила 3,42 г/см³.

Заключение

Технология переработки алюминиевого шлака, которая состоит из операций: очистка и сушка шлака, измельчение с поэтапным отсевом фракции с размером частиц менее 50 мкм, магнитная сепарация и обжиг с последующим финишным измельчением, обеспечивает получение композиционного материала, содержащего оксиды Al , Si , Fe , Ti , Ca , Mg , имеющих высокую твердость.

В результате магнитной сепарации и обжига происходит удаление примесей (P_2O_5 , K_2O , SO_3). За счет устранения примесей, снижающих необходимое качество получаемого порошкового материала, а также плавления при обжиге

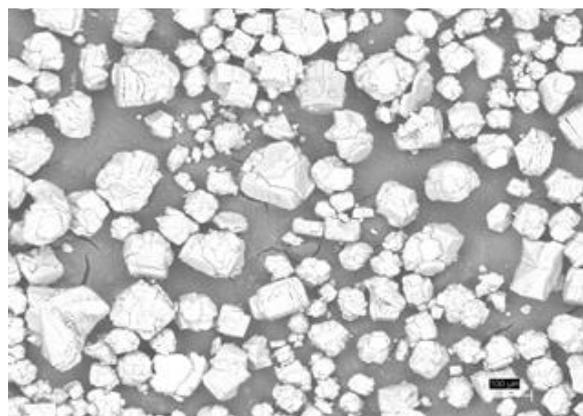


Рис. 1. Форма частиц порошка

и окисления частичек алюминия, приводящих к росту массы порошка, содержание Al_2O_3 в переработанном алюминиевом шлаке увеличивается.

Разработанная технология позволяет получить из шлака плавки вторичного алюминия порошковый композиционный материал с высоким процентным содержанием Al_2O_3 . Полученный композиционный порошковый материал имеет удовлетворительные физико-технологические свойства и может быть использован для нанесения детонационных покрытий с управляемыми эксплуатационными свойствами.

Список литературы:

1. Поляк М.С. Технология упрочнения. – М.: Л.В.М. «СКРИПТ». Машиностроение, 1995, т. 1 – 832 с., т. 2 – 688 с.
2. Бартев С.С., Федько Ю.П., Григоров А.И. Детонационные покрытия в машиностроении. – Л.: Машиностроение, 1982. – 216 с.
3. Зверев А.И., Шаривкер Е.А., Астахов Е.А. Детонационное напыление покрытий. – Л.: Судостроение, 1979. – 232 с.
4. Ткаченко Ю.Г. Износостойкие детонационные окисные покрытия / Ю.Г. Ткаченко, А.П. Гарда // Порошковая металлургия. – 1977. – №7. – С. 59 -62.
5. Физические величины: Справочник / А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский и др.; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
6. Юшкова (Белоногова) О.В., Юшков В.В., Журавлева Е.Н., Антонов М.М., Орелкина Т.А., Пономарева С.В. Влияние механоактивации на топографию поверхности частиц различных глиноземов // Электронный научный журнал. Современные проблемы науки и образования. – 2014 – № 1.
7. Каденаций Л.А. Технологические характеристики порошковых материалов, применяемых при гозотермическом напылении / Л.А. Каденаций, А.П. Мурашов, Н.Б. Лисовская, Л.Я. Кочаток // Порошковая металлургия. – 1988. – №10. – С. 35-37.
8. Богуслаев В.А. Детонационное нанесение покрытий на детали авиадвигателей и технологического оснащения с последующей магнитно-абразивной обработкой / В.А. Богуслаев, А.И. Долматов, П.Д. Жеманюк, А.И. Кулагин, В.Г. Михайлуца, В.А. Симоненко. – Запорожье: Дека, 1996. – 366 с.
9. Чернявский И.Я. Шлаки цветной металлургии. – Л.: Наука, 1984. – 374 с.
10. Шутько А.П. Басов Б.П. Использование Al содержащих отходов промышленных производств. - К.:Техника, 1989. – 112 с.
11. Никитин В.В. Исследование процессов компактирования шлаков производства вторичного алюминия. / Вісник СУДУ. – № 1. – Луганск, 2000. С. 96–99.

Надійшла до редколегії 12.05.2014р.

А.Т. Циркін, О.М. Михайлов, О.М. Перов, В.В. Голов'ятинська, М.Г. Петров
ОДЕРЖАННЯ ПОРОШКУ З ШЛАКУ ПЛАВКИ ВТОРИННИХ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ ДЛЯ
ДЕТОНАЦІЙНОГО НАПИЛЕННЯ

Відпрацьована технологія отримання композиційного порошкового матеріалу зі шлаку плавки вторинного алюмінієвого сплаву для детонаційного напилювання покриттів та дослідженні його фізико-технологічні властивостей.

Ключеві слова: покриття, алюмінієвий шлак, тертя, щільність, напилювання, глинозем, полідисперсність.

A. Tsirkin, A. Mikhaylov, A. Petrov, V. Holovyatinskaya, M. Petrov

POWDER GETTING FROM SMELT
SLAG OF SECONDARY ALUMINUM
COMPOSITION FOR DETONATION SPRAYING

It is worked the technology of the compositional powder material getting from smelt slag of secondary aluminum composition for detonation spraying of the coverings and its physic-technological features researching.

Key words: coverings, aluminum slag, abrasion, density, spraying, oxidized alum, polydispersity.