

УДК 921/793

## **КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ СИСТЕМЫ «ОКСИД ТИТАНА – ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ТВЕРДАЯ СМАЗКА»**

*Канд. техн. наук ОКОВИТЫЙ В. А., докт. техн. наук, проф. ДЕВОЙНО О. Г.,  
асп. ПАНТЕЛЕЕНКО А. Ф., студ. ОКОВИТЫЙ В. В.*

*Белорусский национальный технический университет*

Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях трения необходимо введение в состав исходных порошков твердой смазки. При этом уменьшается степень пластической деформации покрытия при трении, ограничивается площадь фактического контакта трибосопряжения, снижается интенсивность изнашивания за счет микроконтактного схватывания. Кроме того, твердые смазки, вошедшие во фрикционный контакт, объединяются и деформируются совместно, образуя смазочную пленку, которая разделяет поверхности трения. С увеличением нагрузок эффективность смазочного действия увеличивается, что объясняется уменьшением напряжения на сдвиг. Однако введение крупных частиц твердой смазки в композиционный порошок в виде механической смеси нерационально, поскольку они снижают когезионную прочность покрытия [1–4]. Разработка и создание композиционных керамических материалов обусловлены необходимостью улучшения свойств износостойких плазменных покрытий, так как в отличие от механических смесей порошков только в композиционных порошках могут одновременно находиться в заданном состоянии разнородные по физическому и химическому составу вещества, элементы, соединения, что дает возможность достичь новых эффектов при использовании таких материалов для нанесения покрытий. Необходимо отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать приданье частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий [5, 6]. Твердые смазки подвержены интенсивному разложению во время напыления, поэтому их необходимо плакировать оболочками из металла (например, никелем), стабилизирующими состав частиц в период высокотемпературного распыления и создающими предпосылки генерирования прочных связей между частицами и подложкой при формировании газотермических покрытий. Вместе с тем, упомянутые оболочки в структуре покрытий выполняют роль теплозащитных экранов, которые затрудняют передачу теплоты в нанесенных материалах. Низкая теплопроводность оболочек из никеля связана с тугоплавкими фазами оксидов никеля. Ухудшение передачи теплоты в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует удержанию тепловой энергии в нагреваемом слое покрытия при напылении, степень оплавления которого возрастает. При этом улучшаются условия для уплотнения напыленного материала, увеличивается также количество центров кристаллизации расплава с конкурирующим развитием кристаллических зерен при сверхбыстром охлаждении жидкофазного материала. Взаимный контакт увеличивающихся кристаллических зерен существенно ограничивает их развитие и размеры, создаются условия для получения измельченной нанокристаллической структуры. Таким образом, ухудшение передачи теплоты в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует уплотнению структуры, зарождению центров кристаллизации расплава при плазменном напылении покрытий, что положительно влияет на их упрочнение [7, 8]. Оценивая состояние вопроса и эффективность способов получения композиционных керамических (оксидных) порошков для плазменного напыления, можно сделать вывод о том, что одним из наименее сложных и наиболее технологических методов получения композиционных оксидных порошков является

лочками из металла (например, никелем), стабилизирующими состав частиц в период высокотемпературного распыления и создающими предпосылки генерирования прочных связей между частицами и подложкой при формировании газотермических покрытий. Вместе с тем, упомянутые оболочки в структуре покрытий выполняют роль теплозащитных экранов, которые затрудняют передачу теплоты в нанесенных материалах. Низкая теплопроводность оболочек из никеля связана с тугоплавкими фазами оксидов никеля. Ухудшение передачи теплоты в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует удержанию тепловой энергии в нагреваемом слое покрытия при напылении, степень оплавления которого возрастает. При этом улучшаются условия для уплотнения напыленного материала, увеличивается также количество центров кристаллизации расплава с конкурирующим развитием кристаллических зерен при сверхбыстром охлаждении жидкофазного материала. Взаимный контакт увеличивающихся кристаллических зерен существенно ограничивает их развитие и размеры, создаются условия для получения измельченной нанокристаллической структуры. Таким образом, ухудшение передачи теплоты в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует уплотнению структуры, зарождению центров кристаллизации расплава при плазменном напылении покрытий, что положительно влияет на их упрочнение [7, 8]. Оценивая состояние вопроса и эффективность способов получения композиционных керамических (оксидных) порошков для плазменного напыления, можно сделать вывод о том, что одним из наименее сложных и наиболее технологических методов получения композиционных оксидных порошков является

ся метод агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием. Такой процесс изготовления композиционных порошков позволяет обеспечить следующие преимущества при плазменном напылении:

- более равномерное распределение компонентов в покрытии по сравнению с использованием механических смесей из-за отсутствия сегрегации;
- повышение температуры частиц вследствие интенсификации процессов теплообмена в плазменной струе;
- увеличение скорости частиц вследствие интенсифицирования ускорения частиц в плазменной струе;
- повышение износостойкости, прочности и плотности покрытий.

Скорость нагрева частиц оксидных материалов в плазменной струе лимитируется их низкой теплопроводностью. Методы агломерирования и применяемые при этом связующие позволяют получать из мелкодисперсных компонентов шихты размером 1–3 мкм агломераты, характеризующиеся большими значениями пористости и удельной поверхности. Это приводит к интенсификации процессов теплообмена между струей и частицами, а также к увеличению скорости частиц [9]. Для изготовления агломерированных композиционных керамических порошков системы «оксид титана – оксид алюминия – плакированная никелем твердая смазка (графит, дисульфид молибдена, фтористый кальций» была разработана технология, включающая следующие стадии. На первой стадии проводится взвешивание (дозировка) компонентов шихты и связующего. На второй стадии изготавливаются шихта и связующее вещество. Затем связующее вводится в шихту и осуществляется гранулирование шихты. После операции гранулирования проводится удаление легкоиспаряющегося компонента связующего вещества и спекание – для повышения прочности агломератов. Спеченный материал поступает на размол с последующим просеиванием. Порошок размером 40–63 мкм представляет собой готовый продукт, остальной порошок поступает на повторную обработку. Эта фракция наиболее часто используется для напыления износостойких покрытий, узкий фрак-

ционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке, кроме этого фракция 40–63 мкм позволяет получать плотные и не окисленные покрытия. Полученные после агломерирования порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся в пределах:

- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ » – 10–240 мкм, 0–63 мкм;
- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{CaF}_2 + \text{Ni})$ » – 10–280 мкм, 0–63 мкм;
- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 10\% (\text{графит} + \text{Ni})$ » – 8–220 мкм, 0–63 мкм.

Заметное отличие размеров композиционных частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком свидетельствует о склонности порошков к образованию комков. Это связано с гигроскопичностью порошков, их сложной формой и рельефом. Склонность к образованию комков снижает «текучесть» порошковых материалов и их технологичность при газотермическом напылении покрытий. Поэтому для улучшения технологических параметров порошков была осуществлена их сфероидизация посредством введения частиц порошка в струю плазменного распылителя и распылением в среде аргона.

**Описание технологии получения композиционного керамического материала.** Получали порошки оксидной керамики с введением плакированной твердой смазки следующих составов:

- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ »;
- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{CaF}_2 + \text{Ni})$ »;
- композиция « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 10\% (\text{графит} + \text{Ni})$ ».

Смешивание мелкодисперсных компонентов шихты проводили в баночном смесителе модели 022. Затем навески шихты помещали в барабаны ротационного гранулятора марки 03-03-01. Водили связующее и проводили операцию гранулирования. Гранулирование шихты происходило на оптимальных режимах работы ротационного гранулятора, обеспечивающих наибольший выход мелкодисперсных фракций: количество шихты в барабане – 125 г; скорость вращения барабана – 36 об/мин; угол наклона барабана – 40°. Для исследования влияния вре-

мени гранулирования на кинетику формирования агломератов через 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 ч после начала операции гранулирования отбирали пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и рассева подвергали исследованиям. Режимы удаления связующего, спекания, дробления и рассева во всех опытах поддерживались постоянными. Установлено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в порошке. Влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в порошке приведено на рис. 1. Для напыления отбирали фракцию 40–63 мкм. Полученные результаты показывают, что наибольший выход фракции порошка размером 40–63 мкм достигается при времени гранулирования 2,0–2,5 ч. В табл. 1 приведены результаты измерения фракционного состава порошка « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ » после гранулирования. Морфология частиц показана на рис. 2.

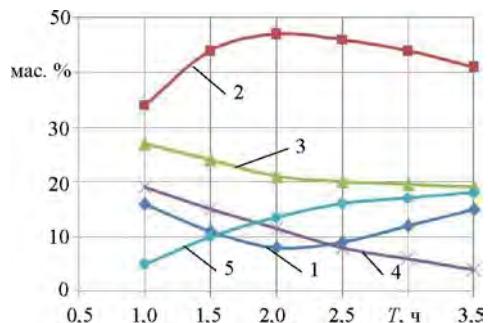


Рис. 1. Влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в продуктах обработки: 1 – фракция 0–40 мкм; 2 – 40–63 мкм; 3 – 63–80 мкм; 4 – 80–100 мкм; 5 – более 100 мкм

Таблица 1

Результаты измерения фракционного состава порошка « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ » после гранулирования

Способ гранулирования порошка	Процентное соотношение фракционного состава порошка « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ » после гранулирования, мкм				
	0–40	40–63	63–80	80–100	Более 100
Гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24–36 об/мин и угле наклона 40–50 °C в течение 1,00–1,25 ч [9]	4	28	20	30	18
Гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24–36 об/мин и угле наклона 40–50 °C в течение 2,0–2,5 ч (разработанная технология)	8	48	20	10	14



Рис. 2. Морфология частиц порошка « $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ » после гранулирования: а – по технологии источника [9] ( $\times 300$ ); б – по разработанной технологии ( $\times 500$ )

Затем полученные конгломераты помещали в алюндовые лодочки ПД-КВПТ, которые устанавливали в сушильном шкафу СНОЛ 3,5/300. Удаление легкоиспаряющегося компонента связующего проводили при температуре 150 °C в течение 1,25 ч. Спекание материала проводили при температуре 1100 °C в течение 4 ч в камерной печи СНОЛ 1,6,2,5,1/II-II2. Размол материала осуществляли на шаровой мельнице МБЛ-1 с использованием в качестве размольных тел стальных шаров диаметром 15 мм при скорости вращения барабана 40 об/мин и соотношении веса порошка и веса шаров – 1:3. Операцию рассева проводили с использованием воздушного классификатора для выделения фракции от 40 до 63 мкм. После рассева порошок фракцией от 40 до 63 мкм вводили в струю плазменного распылителя (плазмотрон F4 фирмы «Плазма-Техник», Швейцария) мощностью 40 кВт и производили распыление в стальной цилиндр длиной 1 м, заполненный аргоном. Степень сфероидизации определяли по форм-фактору (фактору формы [10]) частиц (степень несферичности, значение 1 соответствует сфере) методом оптической металлографии. Мощность плазменной струи изменяли от 10 до 50 кВт (рис. 3).

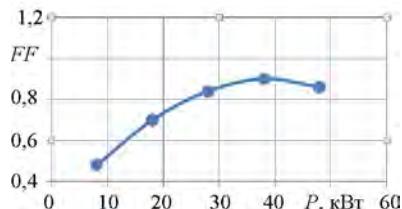


Рис. 3. Зависимость изменения форм-фактора агломератов от мощности плазмотрона

Оптимальный форм-фактор – 0,9 (более 65 %) частиц получается при мощности плазменной струи 40 кВт. При мощности плазмен-

ной струи менее 40 кВт частицы имеют форм-фактор 0,5–0,8. При повышении мощности плазменной струи выше 40 кВт повышение значения форм-фактора частиц незначительно.

На рис. 4 показана морфология частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12 \% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  после сфероидизации. Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности композиционных порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии. Препарирование порошков для исследований в СЭМ проводилось двумя способами: свободной насыпкой и диспергированием в ультразвуке. Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизического анализа шлифов их поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы Unimet (Япония) и MeF-3 (Австрия).

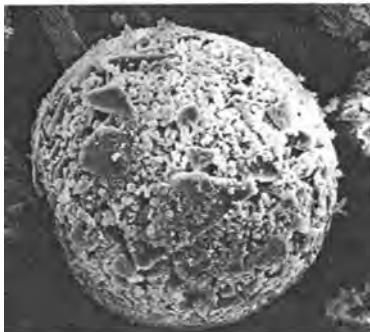


Рис. 4. Морфология частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12 \% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  после сфероидизации ( $\times 500$ )

Строение разработанных порошков создает предпосылки для получения из них износостойких покрытий, которые эффективны при молекулярно-механическом и абразивном изнашивании в неблагоприятных условиях трения (граничная смазка или отсутствие смазочного материала, повышенные температурные воздействия). Для процесса напыления покрытия используется следующее оборудование: установка плазменного напыления фирмы «Плазма-Техник» (Швейцария), укомплектованная плазмотроном F4; порошковый питатель TWIN-10; установка дробеструйной обработки. Нанесение покрытия производили на следующих режимах работы оборудования:

- напыление подслоя покрытия (порошок ПН85Ю15) толщиной 0,05–0,10 мм; расход водорода – 7 л/мин; расход аргона – 30 л/мин; ток электрической дуги  $I = 300\text{--}350 \text{ A}$ ; мощность электрической дуги  $P = 30 \text{ кВт}$ ; расход

порошка  $R_{\text{пор}} = 4 \text{ кг/ч}$ , дистанция напыления – 100 мм;

- напыление износостойкого слоя из порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  (изготовлен по технологии [9]) и  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12 \% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  (изготовлен по разработанной технологии) толщиной 0,30–0,35 мм: расход водорода – 8 л/мин; расход аргона – 40 л/мин; ток электрической дуги  $I = 450\text{--}500 \text{ A}$ ; мощность электрической дуги  $P = 40 \text{ кВт}$ ; расход порошка  $R_{\text{пор}} = 2,5 \text{ кг/ч}$ , дистанция напыления – 110 мм;

Испытания на трение и износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодочки с покрытием – чугунный ролик (СЧ24-44), колодочки с покрытием – азотированная сталь (Ст45). Триботехнические испытания проводили в условиях трения со смазкой и в отсутствие смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, покрытия, полученные из порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12 \% (\text{MoS}_2 + \text{Ni})$ , изготовленных по предлагаемому способу, имеют износостойкость в 1,6 раза больше при трении со смазкой и в 1,5 раза – при сухом трении по чугуну и стали, чем покрытие, полученное из порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ , изготовленного согласно [9]. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

дланию химического состава в процессе газотермического напыления и способный формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Газотермические покрытия из порошковых материалов: спр. / Ю. С. Борисов [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.
- Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А. Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: Беспринт, 2002. – 480 с.
- Ильющенко, А. Ф. Формирование износостойких плазменных покрытий на основе композиционных самосмазывающихся материалов / А. Ф. Ильющенко, В. А. Оковитый, А. И. Шевцов. – Минск: Беспринт, 2005. – 253 с.
- Хасуи, А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки. – М.: Машиностроение, 1985. – 238 с.
- Оковитый, В. А. Плазменные износостойкие покрытия с включением твердой смазки / В. А. Оковитый // Сварочное производство. – 2002. – № 6. – С. 41–43.

Таблица 2

## Данные параметров трения и износа покрытий

Способ получения материала	Трение по чугуну				Трение по Ст45			
	Трение со смазкой		Сухое трение		Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покрытия, мкм	Коэффициент трения	Износ покрытия, мкм	Нагрузка задира, кг	Износ покрытия, мкм	Коэффициент трения	Износ покрытия, мкм	Нагрузка задира, кг
[9]	4,6	0,021	21,3	5,0	6,2	0,07	12,0	6,1
[10]	2,8	0,015	14,2	6,8	3,9	0,04	8,1	7,9

## ВЫВОДЫ

Как видно из табл. 2, покрытия, полученные из порошков «Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub> + 12 % (MoS<sub>2</sub> + Ni)», изготовленных по способу, разработанному авторами, имеют износостойкость в 1,6 раза больше при трении со смазкой и в 1,5 раза – при сухом трении по чугуну и стали, чем покрытие, полученное из порошка «Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – TiO<sub>2</sub>», изготовленного по технологии [9]. Таким образом, предложенный способ позволяет создать композиционный керамический материал на основе оксидной керамики с добавлением твердой смазки, обладающий хорошими технологическими характеристиками, устойчивый к под-

6. Okovity, V. Plasma wear-resistant coatings with inclusions of a solid lubricant / V. Okovity // J. Welding International. – 2003. –V. 16, № 11. – P. 918–920.

7. Получение композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий / В. А. Оковитый [и др.] // Порошковая металлургия. – 2008. – Вып. 31. – С. 64–73.

8. Триботехнические испытания образцов аморфизированных плазменных композиционных покрытий с включением твердой смазки / В. А. Оковитый [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. Машиностроение. – 2008. – Вып. 4. – С. 2–6.

9. А. с. СССР №1314613, С 04B41/50, 1987.

10. Роман, О. В. Справочник по порошковой металлургии / О. В. Роман, И. П. Габрилов. – Минск: Беларусь, 1988. – 176 с.

Поступила 02.02.2010