

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 13690

(13) С1

(46) 2010.10.30

(51) МПК (2009)

С 04В 35/10

С 04В 35/46

(54)

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20090464

(22) 2009.03.30

(43) 2010.10.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Пантелеенко Федор Иванович; Девойно Олег Георгиевич; Пантелеенко Алексей Федорович; Оковитый Василий Вячеславович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) ИЛЬЮЩЕНКО А.Ф. и др. Прогрессивная техника и технологии машиностроения: Тезисы докладов конференции. - Донецк, 1995. - С. 102-103.

ВУ 9772 С1, 2007.

ВУ 8252 С1, 2006.

RU 2128148 С1, 1999.

RU 2103112 С1, 1998.

US 5707419 А, 1998.

US 5294242 А, 1994.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающий перемешивание исходных компонентов, введение 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50°, удаление связующего при температуре 100-150 °С в течение 1,0-1,25 ч, спекание, дробление и рассев, отличающийся тем, что в качестве исходных компонентов используют диоксид титана, оксид алюминия и плакированную никелем твердую смазку, гранулирование осуществляют в течение 2,0-2,5 ч, а после рассева порошок дополнительно сфероидизируют в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 40 кВт.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения композиционных керамических материалов, которые могут быть использованы для получения газотермических износостойких покрытий.

Известен способ получения композиционного керамического материала [1], включающий механическое смешивание составляющих компонентов.

Недостатками являются раздельное движение компонентов механической смеси и их сепарация в плазменной струе из-за разной плотности и аэродинамического сопротивления частиц компонентов, что приводит к появлению в структуре покрытий слоев с различными технологическими характеристиками.

Известен способ получения композиционного керамического материала [2], включающий перемешивание исходных материалов, термообработку, спекание, дробление и рассев полученного порошка.

# BY 13690 C1 2010.10.30

Недостатками порошковых материалов, получаемых по данному способу, являются их высокая гигроскопичность, сложная форма и рельеф, что приводит к образованию комков, снижает "текучесть" и тем самым ухудшает технологические характеристики порошковых материалов.

В качестве прототипа выбран способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий [3], включающий перемешивание исходных компонентов, введение 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 1-1,25 ч, удаление связующего осуществляют при температуре 100-150 °С до в течение 1-1,25 ч, спекание, дробление, рассев.

Недостатком покрытий, получаемых из диоксида титана-оксида алюминия, изготавливаемых по данному способу, является невысокая износостойкость в условиях трения без смазки.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе оксидной керамики с добавлением твердой смазки, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивого к поддержанию химического состава в процессе газотермического напыления и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в известном способе получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающем перемешивание исходных компонентов, введение 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50°, удаление связующего при температуре 100-150 °С в течение 1-1,25 ч, спекание, дробление, рассев, в качестве исходных компонентов используют диоксид титана, оксид алюминия и плакированную никелем твердую смазку, гранулирование осуществляют в течение 2-2,5 ч, а после рассева порошок дополнительно сфероидизируют в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 40 кВт.

Сущность изобретения заключается в следующем. 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, разделяющую поверхности трения. С увеличением нагрузок эффективность смазочного действия увеличивается, что объясняется уменьшением напряжения на сдвиг. Однако введение твердой смазки в виде крупных частиц в композиционный порошок в виде механической смеси не рационально, поскольку они снижают когезионную прочность покрытия.

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 достигать новых эффектов при использовании таких материалов для нанесения покрытий. Необходимо также отметить, что применяемая технология изготовления композиционного порошка должна также обеспечивать придание частицам свойств, способствующих формированию заданной структуры покрытий.

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 тепла в нанесенных материалах. Низкая теплопроводность оболочек из никеля связана с тугоплавкими фазами оксидов никеля. Ухудшение передачи тепла 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 тепла в напыленных материалах с плакирующими оболочками частиц способствует уплотнению структуры, зарождению центров кристаллизации расплава при плазменном напылении покрытий, что положительно влияет на их упрочнение.

Оценивая состояние вопроса и эффективность способов получения композиционных керамических (оксидных) порошков для плазменного напыления, можно сделать вывод, что одним из наименее сложных и наиболее технологических методов получения композиционных оксидных порошков является 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;

- повышение 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 и к увеличению скорости частиц.

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 проводятся удаление легкоиспаряемого 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 [4], узкий фракционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке, кроме этого, фракцию 40-63 мкм позволяют получать плотные и неокисленные 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:

# BY 13690 C1 2010.10.30

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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 + 10\%$ (графита + 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 распыления в среде аргона.

На фиг. 1 приведено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в продуктах обработки 1 - фракция 0-40 мкм; 2 - фракция 40-63 мкм; 3 - фракция 63-80 мкм; 4 - фракция 80-100 мкм; 5 - фракция более 100 мкм.

На фиг. 2 показана морфология частиц порошка -  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\%(\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  после гранулирования, прототип (x300).

На фиг. 3 показана морфология частиц порошка -  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 + 12\%(\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  после гранулирования, предлагаемое изобретение (x500).

На фиг. 4 показана зависимость изменения форм-фактора агломератов от мощности плазмотрона.

На фиг. 5 показана морфология частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 + 12\%(\text{MoS}_2 + \text{Ni})$  после сфероидизации (x500).

## Пример

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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 + 10\%$ (графита + Ni).

Смешивание мелкодисперсных компонентов шихты проводили в баночном смесителе модели 022. Затем навески шихты помещали в барабаны ротационного гранулятора марки 03-03-01. Вводили связующее и проводили операцию гранулирования. Гранулирование шихты проводили 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 времени гранулирования на кинетику формирования агломератов через 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 часа после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и отсева подвергались исследованиям. Режимы удаления связующего, спекания, дробления и отсева 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 фиг. 1. Для напыления отбирали фракцию 40-63 мкм. Полученные результаты показывают, что наибольший выход фракции порошка размером 40-63 мкм достигается при времени гранулирования 2-2,5 часа. 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 по технологии прототипа и предлагаемой технологии. Морфология частиц показана на фиг. 2 и 3.

Затем полученные конгломераты помещали в алундовые лодочки ПД-КВПТ, которые устанавливали в сушильном шкафу СНОЛ 3,5/300. Удаление легкоиспаряющегося компонента связующего проводили при температуре 150 °С в течение 1,25 часа. Спекание мате-

# ВУ 13690 С1 2010.10.30

риала проводили при температуре 1100 °С в течение 4 часов, в камерной печи СНОЛ 1,6.2.5.1/II-И2. 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 отсева проводили с использованием воздушного классификатора для выделения фракции от 40 до 63 мкм.

После отсева порошок фракцией от 40 до 63 мкм вводили в струю плазменного распылителя (плазмотрон F4 фирмы Плазма-Техник, Швейцария) мощностью 40 кВт и производили их распыление в стальной цилиндр длиной 1 м, заполненный аргоном. Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 соответствует сфере) методом оптической металлографии. Мощность плазменной струи изменяли от 10 до 50 кВт (фиг. 4).

Таблица 1

Способ гранулирования порошка	Процентное соотношение фракционного состава порошка - $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$ после гранулирования, мкм				
	0-40	40-63	63-80	80-100	более 100
Прототип: гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 1-1,25 ч	4	28	20	30	18
Заявка: гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 2-2,5 ч	8	48	20	10	14

Оптимальный форм-фактор - 0,9 (более 65 %) частиц получается при мощности плазменной струи 40 кВт. При мощности плазменной струи менее 40 кВт частицы имеют форм-фактор 0,5-0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 40 кВт повышение значения форм-фактора частиц незначительно. На фиг. 5 показана морфология частиц  $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$  после сфероидизации. Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности композиционных порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Препарирование порошков для исследований в СЭМ проводилось двумя способами: свободной насыпкой на предметное стекло и диспергированием в ультразвуке с последующим нанесением порошка на предметное стекло. Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизического анализа шлифов их поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы "Unimet" (Япония) и MeF-3 (Австрия). Строение разработанных порошков создает предпосылки 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 0,05-0,1 мм: расход водорода 7 л/мин; расход аргона - 30 л/мин; ток электрической дуги  $I = 300-350$  А; мощность электрической дуги  $N = 30$  кВт; расход порошка  $R_{пор.} = 4$  кг/ч, дистанция напыления - 100 мм;

напыление износостойкого слоя из порошка  $Al_2O_3-TiO_2$  (изготовлен по технологии прототипа) и  $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$  (изготовлен по технологии предлагаемого изобретения) толщиной 0,3-0,35 мм: : расход водорода - 8 л/мин; расход аргона - 40 л/мин;

# ВУ 13690 С1 2010.10.30

ток электрической дуги  $I = 450-500$  А; мощность электрической дуги  $N = 40$  кВт; расход порошка  $R_{пор.} = 2,5$  кг/ч, дистанция напыления - 110 мм.

Испытания на трение и износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодки с покрытием чугунный ролик (СЧ24-44), колодки с покрытием азотированная сталь (Ст45). Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению, приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, покрытия, полученные из порошков  $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$ , изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,6 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,5 раза при сухом трении по чугуну и стали, чем покрытие, полученное из порошка  $Al_2O_3-TiO_2$ , изготовленного согласно прототипу. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

Таблица 2

Способ получения материала	Трение по чугуну				Трение по Ст45			
	Трение со смазкой		Сухое трение		Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Прототип	4,6	0,021	21,3	5,0	6,2	0,07	12,0	6,1
Предлагаемый способ	2,8	0,015	14,2	6,8	3,9	0,04	8,1	7,9

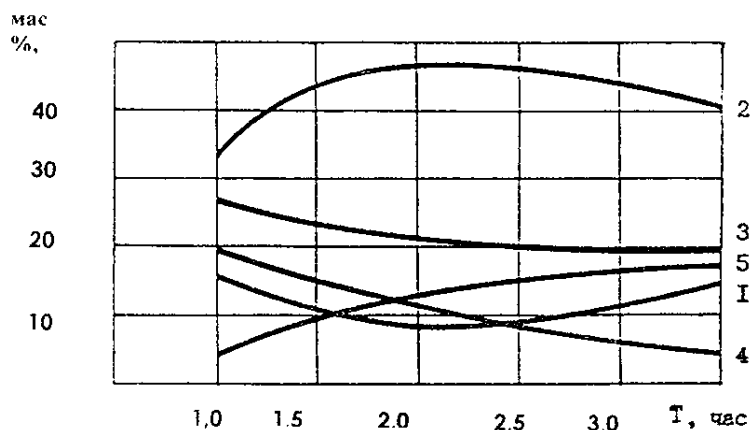
Источники информации:

1. Борисов Ю.С. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко, Е.Н. Ардатовская. - Киев: Наукова думка, 1987. - 544 с. (стр. 467-469).

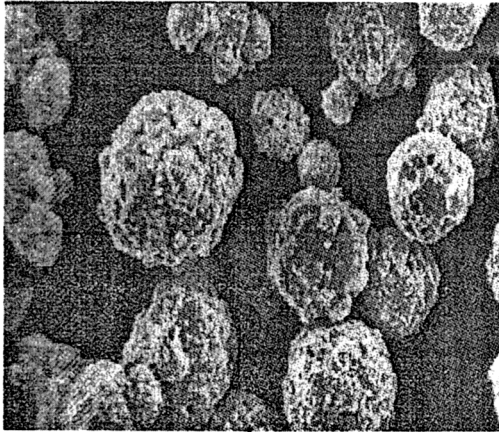
2. Авторское свидетельство СССР 1396512, МПК С 04В 41/50, 1986.

3. Ильющенко А.Ф. Плазменное напыление материалов, упрочненных твердыми включениями / Ильющенко А.Ф., Оковитый В.А., Соболевский С.Б., Дубелир Т.Р. // Прогрессивная техника и технология машиностроения: Тез. докл. междунар. научно-технич. конф. - Севастополь, 1995. - С. 102-103.

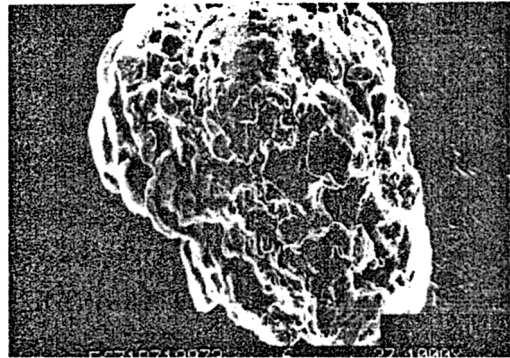
4. Хасуи А. Наплавка и напыление / А. Хасуи, О. Моригаки. - М.: Машиностроение, 1985. - 238 (с. 81-85).



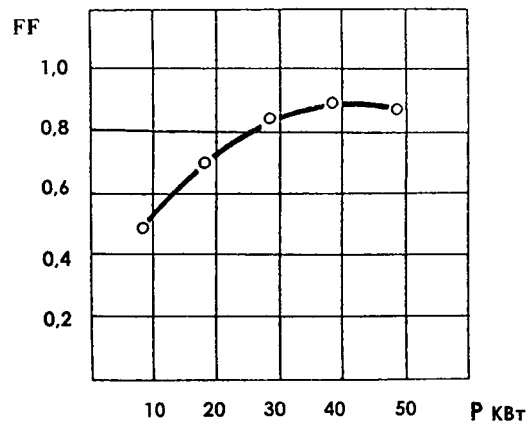
Фиг. 1



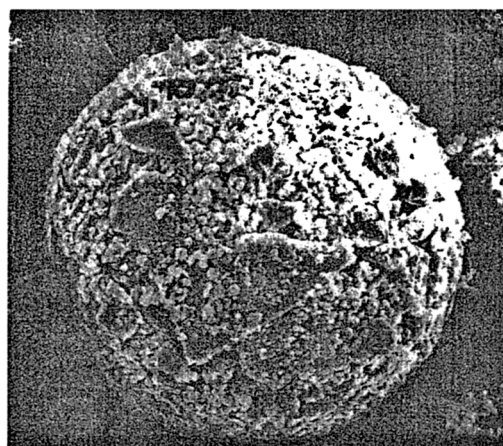
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5