

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **15565**

(13) **С1**

(46) **2012.02.28**

(51) МПК

B 22F 3/23 (2006.01)

C 04B 35/10 (2006.01)

C 04B 35/46 (2006.01)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: а 20100990

(22) 2010.06.29

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

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

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

(56) ВУ 12435 С1, 2009.

ВУ 4163 С1, 2001.

RU 2081732 С1, 1997.

WO 02/053316 А1.

SU 1834845 А3, 1993.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала, включающий приготовление шихты с пористостью 35-40 %, содержащей титан и твердую смазку, ее локальное воспламенение с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, измельчение спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, сфероидезацию в плазменной струе и химическое никелирование в течение 10-12 ч, **отличающийся** тем, что в шихту дополнительно вводят оксид алюминия, синтез проводят в азотно-кислородной среде при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % и давлении 0,1-0,9 МПа, после измельчения спека проводят операцию термохимической обработки в воздушной среде при температуре 500-800 °С в течение 4-5 ч, а сфероидезацию осуществляют в плазменной струе мощностью 30-40 кВт.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения оксидной керамики методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующей сфероидезацией и плакированием для плазменного напыления.

Известен способ получения композиционного керамического материала на основе карбида титана [1], включающий приготовление шихты посредством смешивания и механической активации, последующей термообработки в режиме горения в оболочке из графитизированной ткани, охлаждении в потоке аргона и последующем измельчении спека. К недостаткам данного способа надо отнести плохую сыпучесть материала из-за сложной формы и гигроскопичности, а также высокий коэффициент трения получаемых покрытий из-за отсутствия твердой смазки в исходном порошке.

Известен способ получения порошкового материала на основе карбида титана [2], включающий приготовление смеси порошков исходных компонентов (титан, углерод, хром, никель), локальное воспламенение смеси, с последующим высокотемпературным реагированием компонентов в режиме горения. Данный способ позволяет получать композиционные материалы на основе карбида титана с добавками никеля и карбида хрома.

BY 15565 C1 2012.02.28

Недостатком порошковых материалов, получаемых по данному способу, является высокий коэффициент трения, что связано с наличием в исходном материале непрореагировавшего углерода, который, являясь избыточным, экранирует силы взаимодействия по границам напыленных частиц, а также между частицами и подложкой. В результате снижается когезионная и адгезионная прочность, ухудшаются служебные характеристики покрытия.

В качестве прототипа выбран способ получения композиционного керамического материала, включающий приготовление шихты из исходных компонентов, содержащих титан, углерод, хром, никель, локальное воспламенение смеси с последующим высокотемпературным синтезом в режиме горения и измельчения полученного спека, в шихту дополнительно вводят твердую смазку, шихту готовят с пористостью 35-40 %, синтез проводят в реакторе в атмосфере аргона в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, спек измельчают до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, затем осуществляют их сфероидезацию в плазменной струе мощностью 15-25 квт и химическим никелированием в течение 10-12 часов.

Недостатком порошковых материалов, получаемых по данному способу, является высокая термическая диссоциация карбидной керамики в процессе плазменного напыления. В период полета в плазменной струе частицы карбидной керамики склонны к потере устойчивости с изменением химического состава, что приводит к получению высокого коэффициента трения покрытий и негативно отражается на их эксплуатационных свойствах.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе оксидной керамики с добавлением твердой смазки методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивому к поддержанию химического состава в процессе плазменного напыления и способному формировать покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

Поставленная техническая задача решается следующим образом. В способе получения композиционного керамического материала, включающем приготовление шихты с пористостью 35-40 %, содержащей титан и твердую смазку, ее локальное воспламенение с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, измельчение спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, сфероидезацию в плазменной струе и химическое никелирование в течение 10-12 часов, в шихту дополнительно вводят оксид алюминия, синтез проводят в азотно-кислородной среде при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % и давлении 0,1-0,9 МПа, после измельчения спека проводят операцию термохимической обработки в воздушной среде при температуре 500-800 °С в течение 4-5 часов, а сфероидезацию осуществляют в плазменной струе мощностью 30-40 Квт.

Изобретение дает возможность повысить износостойкость плазменных покрытий за счет равномерного распределения в составе оксидной матрицы твердосмазочного компонента, что особенно важно для узлов машин и механизмов, испытывающих большие пусковые нагрузки.

Пример

Для проверки возможности получения СВС-порошков с компонентами твердой смазки осуществлен синтез композиций, содержащих MoS₂, CaF₂. Проведены исследования порошков следующего состава: Al₂O₃ + 30 % TiO₂ + 12,5 % MoS₂; Al₂O₃ + 30 % TiO₂ + 12,5 % CaF₂. Для получения указанных композиций использовались следующие дисперсные материалы: титан марки ПТМ, оксид алюминия марки ЭБМ-40, дисульфид молибдена MoS₂ или фтористый кальций CaF₂, взятые в соотношении 57,5 : 30 : 12,5. Смешивание исходных компонентов выполнялось в шаровой мельнице при соотношении шаров и шихты 25 : 1 и времени мехактивации в течение 2-4 часов. Синтез композиций осуществлялся в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника в азотно-кислородной среде при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % и давлении 0,1-0,9 МПа, которая необходима

BY 15565 C1 2012.02.28

для проведения реакции окисления порошка титана. Реактор оснащен токоподводами с вольфрамовой спиралью для инициирования процесса. Использование при синтезе азотно-кислородной среды при содержании кислорода от 10 до 25 мас. % необходимо для проведения реакции окисления порошка титана. При содержании кислорода менее 10 мас. % и давлении менее 0,1 МПа не происходит полное окисление порошка и достаточное проникновение газа-реагента в слой шихты. При содержании кислорода более 25 мас. % и давлении более 0,9 МПа температура горения поднимается настолько, что происходит плавление частиц с образованием барьерного слоя, препятствующего проникновению газа-реагента в слой шихты. Измельчение продуктов синтеза производили в щековой дробилке до получения фракции 0,050-0,063 мм, обеспечивающей напыление покрытий из оксидной керамики с максимальным коэффициентом использования материала. Операцию термохимической обработки в воздушной среде при температуре 500-800 °С в течение 4-6 часов проводят с целью доокисления частиц композиционного порошка. При температуре термохимической обработки менее 500 °С и времени менее 4 часов полного доокисления частиц не происходит, а проведение операции при температуре более 800 °С и времени более 5 часов приводит к увеличению энергозатрат и частичному спеканию частиц между собой. Для сфероидизации частицы полученного композиционного порошка вводили в плазменную струю 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 30 до 40 Квт. При мощности плазменной струи менее 30 Квт более 50 % частиц имели форм-фактор менее 0,7, при мощности плазменной струи 40 Квт более 90 % частиц имеют форм-фактор 0,9-1. При повышении мощности плазменной струи свыше 40 Квт повышение значения форм-фактора частиц незначительно. Нанесение тонкопленочной оболочки из металла на частицы порошков $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$; $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% CaF_2$ осуществляли химическим никелированием. При выполнении основной операции использовался раствор следующего состава: никель хлористый - 28 г/л; гипофосфит натрия - 30 г/л; натрий лимоннокислый - 10 г/л; кислота уксусная - 10 мл/л. Температура раствора поддерживалась в пределах 363-368 К, рН составлял 9,0-9,5. Для получения равномерного покрытия частиц раствор с порошком в ванне подвергался принудительному перемешиванию, оптимальная продолжительность никелирования составляет 10-12 ч. За это время на частицах формируется тонкопленочная оболочка из Ni толщиной 6-7 мкм, которая является необходимой и достаточной по принятому критерию оптимизации плакирования порошков для плазменного напыления покрытий. Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности синтезированных композиционных порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизического анализа шлифов их поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы "Unimet" (Япония) и MeF-3 (Австрия). Покрытия наносили на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ" на режимах, приведенных в табл. 1. 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 (38ХЮА). Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 часов. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению, приведены в табл. 2. Результаты металлографического анализа также учитывали при изучении размеров и формы частиц. Согласно данным металлографического анализа основными составляющими композиционных частиц являются оксидные фазы и включения твердой смазки в виде дисульфида молибдена или фтористого кальция (фиг. 1). Наличие упомянутых составляющих частиц 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). Рассматриваемые порошки

BY 15565 C1 2012.02.28

характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Склонность к образованию комков снижает "текучесть" порошковых материалов и их технологичность при плазменном напылении покрытий. Поэтому для улучшения технологических параметров порошков была осуществлена их сфероидизация посредством введения частиц порошка в плазменную струю мощностью 30-40 Квт и распылением в среде аргона (фиг. 2) последующим плакированием (фиг. 3).

На фиг. 1. приведена микроструктура композиционного порошка $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$, полученного методом СВС, после дробления (x 200).

На фиг. 2. приведена микроструктура композиционного порошка $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$, полученного методом СВС, после сфероидизации (x 400).

На фиг. 3. приведена микроструктура композиционного порошка $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$, полученного методом СВС, после плакирования (x 400).

Таблица 1

Режимы плазменного напыления

Распыляемый материал	Режимы напыления				
	Ток дуги плазмотрона, А	Напряжение дуги, В	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообразующего газа-водорода, л/мин	Расход распыляемого порошка, кг/час
Прототип $Ni80Cr20 + 12,5\% MoS_2 + 55\% TiC$	400	75	120	10	3,0
$Ni80Cr20 + 12,5\% CaF_2 + 55\% TiC$	400	75	120	10	3,0
Изобретение $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$	450	80	110	12	3,5
$Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% CaF_2$	450	80	110	12	3,5

Расход плазмообразующего газа аргона - 50 л/мин.

Согласно фиг. 3 на поверхностях частиц при плакировании порошков формируется сплошное покрытие (отдельные его микроучастки выкрошились при подготовке шлифов). Массовое содержание Ni-P в виде плакирующей оболочки составляет 30-40 %.

Плазменные покрытия из композиционных порошков $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$; $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% CaF_2$ перспективны для восстановления и упрочнения деталей, эксплуатирующихся при неблагоприятных условиях трения, что подтверждают результаты табл. 2.

Таблица 2

Трение и износ покрытий по чугуну и стали

Способ получения материала	Трение по чугуну				Трение по 38ХЮА Ст45			
	Трение со смазкой		Сухое трение		Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэфф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг	Износ покр., мкм	Коэфф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Прототип	1,2	0,011	10,2	5,8	1,9	0,03	6,1	6,9
Изобретение	0,9	0,008	7,9	6,9	1,6	0,02	4,9	8,1

Прототип - $Ni80Cr20 + 12,5\% MoS_2 + 55\% TiC$;

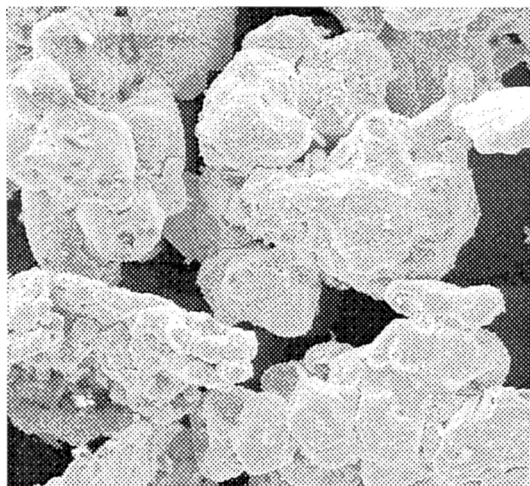
изобретение - $Al_2O_3 + 30\% TiO_2 + 12,5\% MoS_2$.

BY 15565 C1 2012.02.28

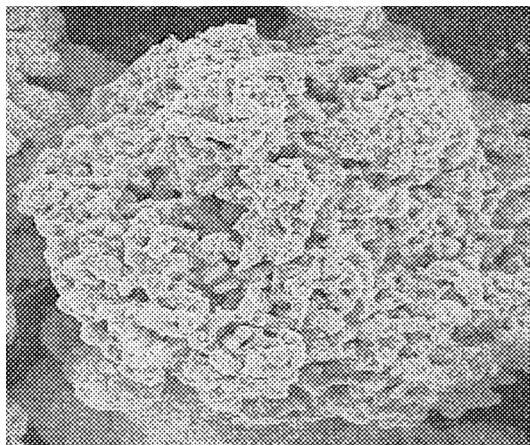
Как видно из табл. 2, покрытия, полученные из порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 + 30\% \text{TiO}_2 + 12,5\% \text{MoS}_2$, изготовленного по предлагаемому способу, имеют в 1,2 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,3 раза - при сухом трении по чугунам и сталям, чем покрытие, полученное из порошка $\text{Ni80Cr20} + 12,5\% \text{MoS}_2 + 55\% \text{TiC}$, изготовленного согласно прототипу. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

Источники информации:

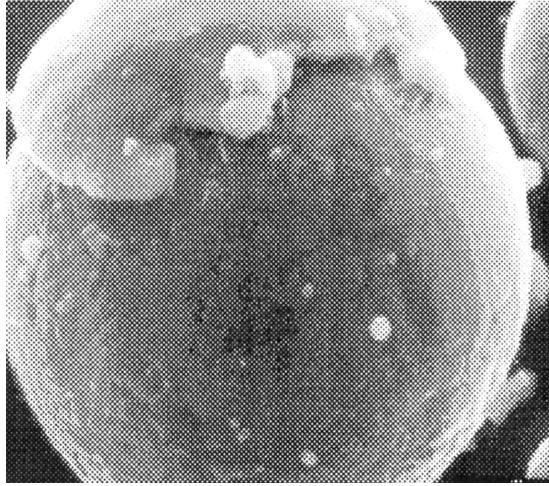
1. Патент РБ 4163, МПК С 04В 35/56, 2001.
2. Патент РФ 1834845, МПК С 01В 31/30, 1993.
3. Патент РБ 12435, МПК С 04В 35/56, 2009.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3