

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16498**

(13) **С1**

(46) **2012.10.30**

(51) МПК

С 04В 35/10 (2006.01)

С 04В 35/626 (2006.01)

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

(21) Номер заявки: а 20110205

(22) 2011.02.17

(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) ВУ 13690 С1, 2010.

ВУ 1988 С1, 1997.

ВУ 2327 С1, 1998.

UA 7676 U, 2005.

RU 2298527 С2, 2007.

RU 2283207 С2, 2006.

GB 2073169 А, 1981.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающий перемешивание оксида алюминия, плакированной никелем твердой смазки и дополнительного оксида, 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, рассев и сфероидезацию в потоке аргона плазменным распылителем, **отличающийся** тем, что в качестве дополнительного оксида используют оксид хрома, гранулирование осуществляют в течение 3,0-3,5 ч, а мощность плазменного распылителя составляет 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: оксид алюминия-оксид хрома.

Недостатком данного способа является раздельное движением 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.

Недостатком порошковых материалов, получаемых по данному способу, является 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°, удаление связующего при температуре 100-150 °С в течение 1-1,25 ч, спекание, дробление, рассев, в котором в качестве исходных компонентов используют композицию диоксид титана-оксид алюминия-плакированная никелем твердая смазка, гранулирование осуществляют в течение 2-2,5 ч, а после отсева порошок дополнительно сфероидизируют в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 40 кВт.

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

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе оксид алюминия-плакированная никелем твердая смазка-оксид хрома, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивого к поддержанию химического состава в процессе газотермического напыления и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью в условиях коррозии.

Поставленная техническая задача достигается тем, что способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающий перемешивание оксида алюминия, плакированной никелем твердой смазки и дополнительного оксида, 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 и сфероидизацию в потоке аргона плазменным распылителем, в качестве дополнительного оксида используют оксид хрома, гранулирование осуществляют в течение 3-3,5 ч, а мощность плазменного распылителя составляет 50 кВт.

Сущность изобретения заключается в следующем. Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях коррозии необходимо введение в состав исходных порошков оксида хрома. Покрытия на основе оксид алюминия-оксид хрома характеризуются повышенной пластичностью, коррозионной стойкостью и стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств по сравнению с композицией оксид алюминия-оксид титана. 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 алюминия-оксид хрома-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 изготавливается шихта и связующее вещество. Затем связующее вводится в шихту и осуществляется гранулирование шихты. После операции гранулирования проводится 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, узкий

фракционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке, кроме этого, фракция 40-63 мкм позволяет 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:

композиция $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$ - 10-220 мкм, 0-63 мкм;

композиция $Al_2O_3-Cr_2O + 15\% (CaF_2 + Ni)$ - 10-280 мкм, 0-63 мкм;

композиция $Al_2O_3-Cr_2O + 15\% (графит + Ni)$ - 10-250 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.

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: $Al_2O_3-Cr_2O + 15\% (MoS_2 + Ni)$ после гранулирования ($\times 200$).

На фиг. 3 показана зависимость изменения форм-фактора агломератов от мощности плазмотрона.

На фиг. 4 показана морфология частиц $Al_2O_3-TiO_2 + 15\% (MoS_2 + Ni)$ после сфероидизации ($\times 500$).

Пример.

Получали порошки оксидной керамики с введением плакированной никелем твердой смазки следующих составов:

композиция $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$;

композиция $Al_2O_3-Cr_2O + 15\% (CaF_2 + Ni)$;

композиция $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (графит + Ni)$.

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 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 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 3-3,5 часа. В табл. 1 приведены результаты измерения фракционного состава порошка $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$ после гранулирования по технологии прототипа и предлагаемой технологии. Морфология частиц показана на фиг. 2.

ВУ 16498 С1 2012.10.30

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 материала проводили при температуре 1100 °С в течение 4 часов в камерной печи СНОЛ 1,6.2,5.1/П-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) и производили их распыление в стальной цилиндр, длиной 1 м, заполненный аргоном. Мощность плазменной струи изменяли от 10 до 60 кВт (фиг. 3). Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 - соответствует сфере) методом оптической металлографии. Максимальная степень сфероидизации соответствует мощности плазменной струи 50 кВт (фиг. 3).

Таблица 1

Способ гранулирования порошка	Процентное соотношение фракционного состава порошка - $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$; 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 2-2,5 ч	8	48	20	10	14
Заявка: гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 24-36 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 3-3,5 ч	3	65	12	11	9

Максимальная степень сфероидизации (форм-фактор -0,9) частиц получается при мощности плазменной струи 50 кВт. При мощности плазменной струи менее 50 кВт частицы имеют форм-фактор 0,4-0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 50 кВт значения форм-фактора частиц уменьшаются. На фиг. 4 показана морфология частиц $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$ 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 изнашивании в условиях коррозии. 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

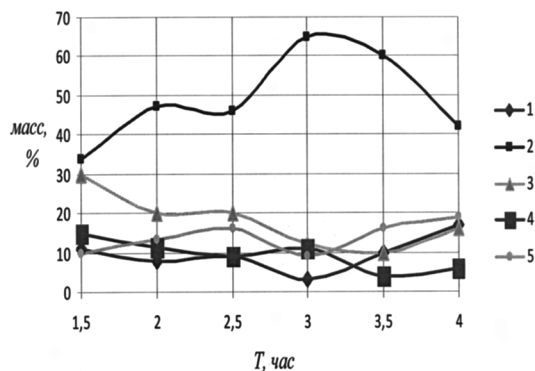
0,05-0,1 мм: расход водорода - 7 л/мин; расход аргона - 30 л/мин; ток электрической дуги $I = 300-350$ А; мощность электрической дуги $N = 30$ кВт; расход порошка $R_{пор.} = 4$ кг/ч, дистанция напыления - 100 мм; напыление износостойкого слоя из порошка $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$ (изготовлен по технологии прототипа) и $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$ (изготовлен по технологии предлагаемого изобретения) толщиной 0,3-0,35 мм - расход водорода 8 л/мин; расход аргона - 40 л/мин; 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 специальном стенде по схеме: колодочки 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 часов, имитирующих условия работы изнашиваемых деталей двигателей внутреннего сгорания. Условия испытания (газ 1 % $SO_2-76\% O_2-N_2$; соль $Na_2SO_4-3,6\% PbSO_4 - 5$ мг·см⁻², $T = 650$ С°) соответствовали составу продуктов сгорания двигателей автотракторной техники. 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 $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$, изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,7 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,6 раза - при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$, изготовленного согласно прототипу. Таким образом предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий в условиях коррозии.

Таблица 2

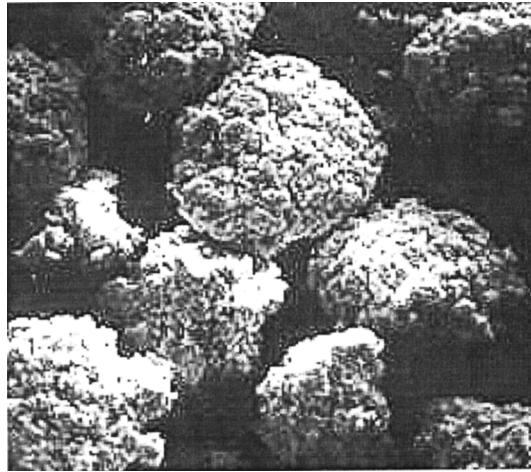
Способ получения материала	Трение по Ст 45 (условия испытания: газ 1 % $SO_2-76\% O_2-N_2$; соль $Na_2SO_4-3,6\% PbSO_4-5$ мг·см ⁻² , $T = 650$ С°)			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задирки, кг
Прототип $Al_2O_3-TiO_2 + 12\% (MoS_2 + Ni)$	6,6	0,09	14,0	5,9
Предлагаемый способ $Al_2O_3-Cr_2O_3 + 15\% (MoS_2 + Ni)$	3,9	0,05	7,9	8,6

Источники информации:

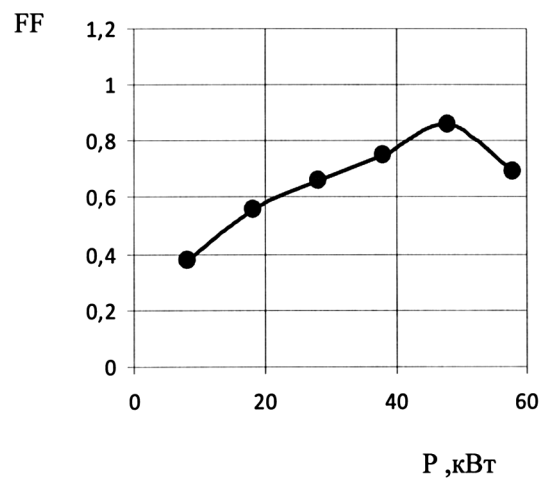
1. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н. Газотермические покрытия из порошковых материалов: справочник. - Киев: Наукова думка, 1987. - С. 397.
2. А.с. СССР 1396512, МПК С 04В 41/50, 1986.
3. Патент РФ 13690, МПК С 04В 35/10, 2010.



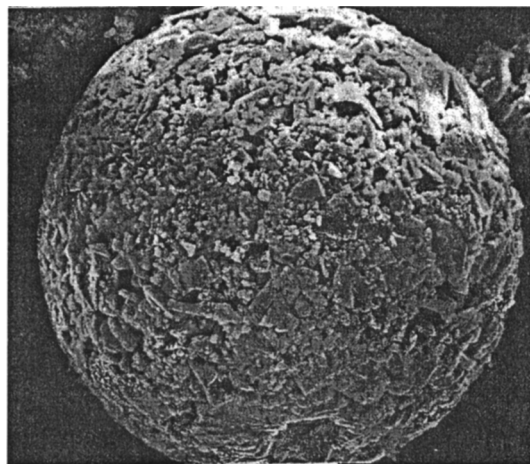
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4