

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21829**

(13) **С1**

(46) **2018.04.30**

(51) МПК

*C 04B 35/10* (2006.01)

*C 04B 35/46* (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

(21) Номер заявки: а 20150568

(22) 2015.11.18

(43) 2017.06.30

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

(72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Девойно Олег Георгиевич; Оковитый Василий Вячеславович; Асташинский Валентин Миронович (ВУ)

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

(56) ВУ 16498 С1, 2012.

ВУ 13690 С1, 2010.

ОКОВИТЫЙ В.А. и др. Вестник БНТУ. - 2011. - № 1. - С. 16-20.

ВУ 12435 С1, 2009.

KR 2000-0021328 А.

ВУ 9772 С1, 2007.

UA 7676 U, 2005.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающий перемешивание компонентов шихты, введение 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при угле наклона барабана ротационного гранулятора 40-50°, удаление связующего при температуре 100-150 °С в течение 1,0-1,25 ч, спекание, дробление, рассев и сфероидизацию в потоке аргона плазменным распылителем, **отличающийся** тем, что в качестве компонентов шихты используют оксид алюминия, оксид хрома, оксид титана и плакированную никелем твердую смазку, гранулирование осуществляют при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин в течение 4-4,5 ч, спекание проводят при температуре 1200 °С, а мощность плазменного распылителя составляет 60 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 перемешивание исходных материалов, термообработку, спекание, дробление и рассев полученного порошка.

Недостатком 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 для газотермических покрытий [2], 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

**ВУ 21829 С1 2018.04.30**

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 рассева 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.

В качестве прототипа выбран 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 40 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.

Недостатком порошковых материалов, получаемых по данному способу, является их сложная форма и рельеф, что приводит к образованию комков, снижает "текучесть" и тем самым ухудшает технологические характеристики порошковых материалов: пористость, величину остаточных напряжений, пластичность.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе оксид алюминия - оксид титана - оксид хрома - плакированная никелем твердая смазка, обладающего хорошими технологическими характеристиками (невысокой пористостью, низкой величиной остаточных напряжений, повышенной пластичностью) и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью в условиях коррозии.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, включающий перемешивание компонентов шихты, введение 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, гранулирование при угле наклона барабана ротационного гранулятора 40-50°, удаление связующего при температуре 100-150 °С в течение 1,0-1,25 ч, спекание, дробление, рассев и сфероидизацию в потоке аргона плазменным распылителем, в качестве компонентов шихты используют оксид алюминия, оксид хрома, оксид титана и плакированную никелем твердую смазку, гранулирование осуществляют при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин в течение 4-4,5 ч, спекание проводят при температуре 1200 °С, а мощность плазменного распылителя составляет 60 кВт.

Сущность изобретения заключается в следующем. Для повышения антифрикционных характеристик керамических коррозионно-стойких плазменных покрытий необходимо введение в состав исходных порошков оксида титана. Покрытия на основе оксид алюминия - оксида хрома - оксида титана характеризуются повышенной пластичностью, стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, низкой величиной остаточных напряжений и также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств по сравнению с композицией оксид алюминия - оксида хрома.

Для изготовления агломерированных композиционных керамических порошков системы оксид алюминия - оксид хрома - оксид титана - плакированная никелем твердая смазка (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

## BY 21829 C1 2018.04.30

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  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})\text{-10-220}$  мкм, 0-63 мкм;

композиция  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})\text{-10-280}$  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;

На фиг. 2. показана морфология частиц порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$  после гранулирования ( $\times 200$ ).

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

На фиг. 4 показана морфология частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2 + 15 \%(\text{MoS}_2\text{-Ni})$  после сфероидизации ( $\times 500$ ).

### **Пример.**

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

композиция  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})\text{-10-220}$  мкм, 0-63 мкм;

композиция  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{CaF}_2\text{-Ni})\text{-10-280}$  мкм, 0-63 мкм.

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 - 40 об/мин;

угол наклона барабана -  $40^\circ$ .

Для исследования влияния времени гранулирования на кинетику формирования агломератов через 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6 ч после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и отсева подвергались исследованию. 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 4-4,5 ч. В табл. 1 приведены результаты измерения фракционный состав порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-15 \%}(\text{MoS}_2\text{-Ni})$  после гранулирования по технологии прототипа и предлагаемой технологии. Морфология частиц показана на фиг. 2. Затем полученные

# BY 21829 C1 2018.04.30

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 ч. Спекание материала проводили при температуре 1200 °С в течение 4 ч 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) и производили их распыление в стальной цилиндр длиной 1 м, заполненный аргоном. Мощность плазменной струи изменяли от 10 до 70 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 60 кВт (фиг. 3).

Таблица 1

Способ гранулирования порошка	Процентное соотношение фракционный состав порошка после гранулирования, мкм			
	0-40	40-63	63-80	80-100
Прототип: гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 3-3,5 ч	3	65	12	30
Заявка: гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 4-4,5 ч	16	68	20	6

При мощности плазменной струи менее 60 кВт частицы имеют форм фактор 0,4-0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 60 кВт значения форм-фактора частиц уменьшается. На фиг. 4 показана морфология частиц  $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2-15\%(MoS_2-Ni)$  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  $Al_2O_3-Cr_2O_3-12\%(MoS_2-Ni)$  (изготовлен по технологии прототипа) и  $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2-15\%(MoS_2-Ni)$  (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 по-

# BY 21829 C1 2018.04.30

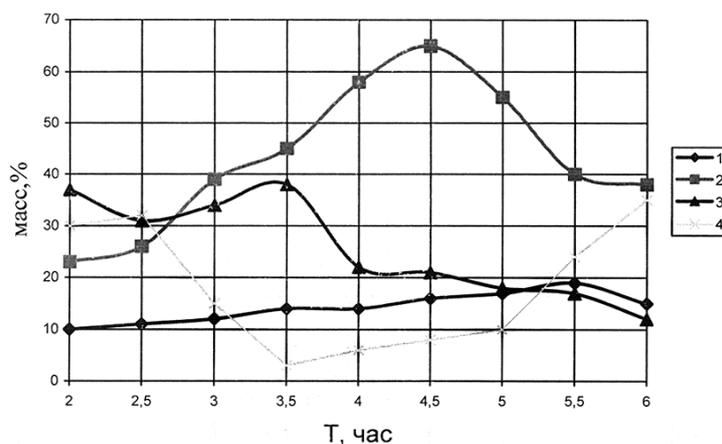
рошка  $R_{пор.} = 2,5$  кг/ч, дистанция напыления 110 мм. Испытания на трение и износ проводились на специальном стенде по схеме: колодочки с покрытием-азотированная сталь (Ст45). Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч, 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 %  $PbSO_4$  -  $5 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ ,  $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 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  $Al_2O_3$ - $TiO_2$ -15 % ( $MoS_2$ -Ni), изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,7 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,5 раза - при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка,  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -15 % ( $MoS_2$ -Ni), изготовленного согласно прототипу. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

Таблица 2

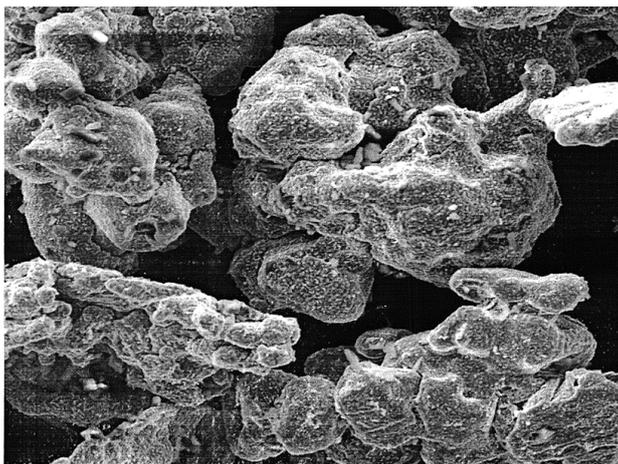
Способ получения материала	Трение по Ст 45 (условия испытания-газ 1 % $SO_2$ -76 % $O_2$ - $N_2$ ; соль $Na_2SO_4$ -3,6 % $PbSO_4$ -5 $\text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ , $T = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ )			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	износ покр., мкм	коэф. трения	износ покр., мкм	нагрузка задира, кг
Прототип $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -15 % ( $MoS_2$ -Ni)	3,9	0,05	7,9	8,6
Предлагаемый способ $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ - $TiO_2$ -15 % ( $MoS_2$ -Ni)	2,8	0,03	5,3	10,1

Источники информации:

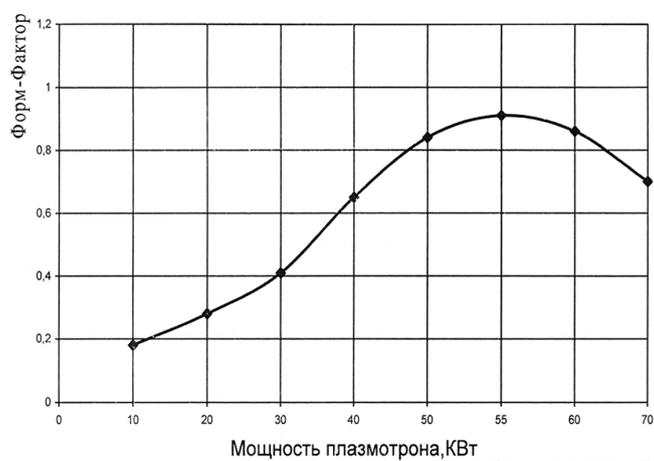
1. А.с. СССР 1396512, МПК С 04 В41/50,1986.
2. Патент РБ 13690, МПК С 04В 35/10, 2010.
3. Патент РБ 16498, МПК С 04В 35/10; С 04В 35/626, 2012.



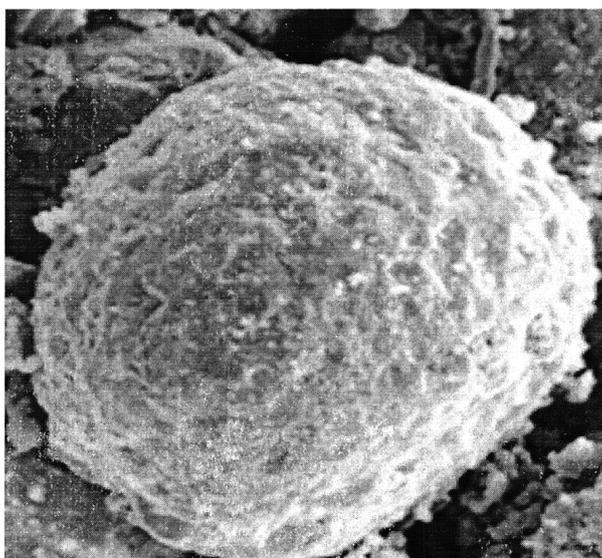
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4