

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **22177**

(13) **С1**

(46) **2018.10.30**

(51) МПК

С 04В 35/56 (2006.01)

В 22F 3/00 (2006.01)

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

(21) Номер заявки: а 20160387

(22) 2016.10.27

(43) 2018.06.30

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

(72) Авторы: Оковитый Василий Вячеславович; Пантелеенко Федор Иванович; Оковитый Вячеслав Александрович; Асташинский Валентин Миронович (ВУ)

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

(56) ВУ 12435 С1, 2009.

ВУ 15565 С1, 2012.

RU 2561615 С1, 2015.

ВУ 13736 С1, 2010.

RU 2382690 С1, 2010.

UA 7676 U, 2005.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий, включающий приготовление шихты смешиванием исходных компонентов, содержащих титан, углерод и хром, и твердой смазки, локальное воспламенение смеси с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в атмосфере аргона в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, измельчение полученного спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, сфероидизацию и химическое никелирование в течение 10-12 ч, **отличающийся** тем, что в шихту дополнительно вводят высокохромистую сталь и молибден, шихту готовят с пористостью 40-45 %, а сфероидизацию осуществляют в плазменной струе мощностью 20-30 кВт.

Изобретение относится к области порошковой металлургии, в частности к способам получения тугоплавких соединений методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующей сфероидизацией и плакированием.

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

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. Кроме того, при газотермическом напылении в период полета частиц соединения MeC склонны к потере устойчивости с изменением химического состава, что также отражается на эксплуатационных свойствах покрытий.

В качестве прототипа выбран способ получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий [3], 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, отличающийся тем, что 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 сфероидизацию в плазменной струе мощностью 15-25 кВт и химическим никелированием в течении 10-12 ч.

Недостатком порошковых материалов, получаемых по данному способу, является их высокая стоимость и неспособность формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения на стальных подложках.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе карбидной керамики с добавлением твердой смазки, обладающего низкой стоимостью и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения.

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе получения композиционного керамического материала для нанесения износостойких покрытий, включающем приготовление шихты смешиванием исходных компонентов, содержащих титан, углерод и хром, и твердой смазки, локальное воспламенение смеси с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в атмосфере аргона в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, измельчение полученного спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, сфероидизацию и химическое никелирование в течении 10-12 ч в шихту дополнительно вводят высокохромистую сталь и молибден, шихту готовят с пористостью 40-45 %, а сфероидизацию осуществляют в плазменной струе мощностью 20-30 кВт.

Наряду с неоспоримыми преимуществами карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на никелевой основе присущ ряд серьезных недостатков, значительно снижающих эффективность данной технологии:

1. Высокая стоимость, обусловленная применением дорогостоящего металла основы - никеля. Высокий комплекс защитных свойств покрытий зачастую является избыточным. Их использование оправданно только для условий одновременного воздействия изнашивания, агрессивных сред и высоких температур. Когда определяющим ресурс детали является только изнашивание, порошки карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на никелевой основе надо заменять на более дешевые, в том числе порошки карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на основе железа.

2. Низкая трещиностойкость при нанесении порошков карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на никелевой основе на стальные детали обусловлена высоким коэффициентом линейного расширения при нагреве $(14,4-16,2) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

3. Высокая чувствительность к технологическим режимам напыления покрытия. Требуемый комплекс свойств покрытия сохраняется только при сохранении однородной мел-

кодисперсной структуры исходного порошка. Даже незначительный перегрев резко снижает качества покрытия.

Трудоемкость последующей механической обработки порошков карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на никелевой основе.

Высокий коэффициент трения в условиях сухого трения скольжения, покрытия склонны к схватыванию и задирам.

Таким образом, хрупкость, трещиностойкость, износостойкость, обрабатываемость, экономические факторы часто ограничивают применение порошков карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на никелевой основе. Когда определяющим ресурс детали является только изнашивание, такие порошки надо заменять на более дешевые порошки карбидной керамики с включениями твердой смазки в металлической матрице на основе железа.

Изобретение дает возможность повысить износостойкость покрытия за счет введения в материал высокохромистой стали и молибдена, получить оптимальную пористость исходной шихте при синтезе композиций $\text{FeCrMo} - \text{MoS}_2/\text{CaF}_2/\text{C} + \text{TiC}$, улучшить технологические параметры порошков и тем самым повысить коэффициент использования порошка при напылении, удешевить технологию нанесения износостойких покрытий. Добавка Mo в связующее FeCr способствует улучшению смачивания расплавом связующего карбидов титана при СВС-процессе получения композиционного порошка.

Пример.

Для проверки возможности получения СВС-порошков с компонентами твердой смазки в металлической матрице на основе железа осуществлен синтез композиций, содержащих Mo и Fe (фиг. 1). Проведены исследования порошков следующего состава: $\text{FeCr30Mo3} + 12\% \text{MoS}_2 + 50\% \text{TiC}$; $\text{FeCr30Mo3} + 12\% \text{CaF}_2 + 50\% \text{TiC}$; $\text{FeCr30Mo3} + 12\% \text{C} + 50\% \text{TiC}$. Для получения указанных композиций использовались следующие дисперсные материалы: титан, высокохромистая сталь, молибден, хром, углерод технический, дисульфид молибдена MoS_2 , фтористый кальций CaF_2 . Синтез композиций осуществлялся в реакторе в атмосфере аргона (при давлении 1 bar) при комнатной температуре в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника. Взаимодействие компонентов инициировали вольфрамовой спиралью. С целью обеспечения стабильности протекания процесса синтеза содержание компонента матрицы составляло не менее 40 вес. %. Смешивание исходных компонентов выполнялось в шаровой мельнице, измельчение продуктов синтеза - в щековой дробилке. Экспериментальный реактор оснащен токоподводами с вольфрамовой спиралью для инициирования процесса. Анализ размеров частиц, формы и рельефа поверхности синтезированных 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).

На фиг. 1 приведена микроструктура композиционного порошка $\text{FeCr30Mo3} + 12\% \text{MoS}_2 + 50\% \text{TiC}$, полученного методом СВС.

Согласно данным металлографического анализа основными составляющими композиционных частиц являются твердые растворы на основе железа, карбиды титана, включения твердой смазки в виде дисульфида молибдена, фтористого кальция, углерода. 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 характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным

рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся в пределах: композиция $\text{FeCr30Mo3-12 \%MoS}_2\text{-50 \%TiC-15-220}$ мкм, 0-40 мкм; композиция $\text{FeCr30Mo3-12 \%CaF}_2\text{-50 \%TiC-15-240}$ мкм, 0-50 мкм; композиция $\text{FeCr30Mo3-12 \%C-50 \%TiC-10-230}$ мкм, 0-40 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 плазменный факел распылителя мощностью 20-30 кВт и распылением в среде аргона, последующим плакированием. Экспериментальные зависимости скорости перемещения фронта горения от пористости исходной шихты для СВС-процесса показаны на фиг. 2 (влияние пористости исходной шихты для СВС-процесса на скорость перемещения фронта горения).

Как видно из фиг. 2, при высокой пористости исходной шихты не достигается тесного контакта между ее частицами. В результате уменьшаются температуропроводность, удельное тепловыделение и глубина реагирования, замедляется перемещение фронта горения. Заметное увеличение указанных параметров и улучшение конечных продуктов синтеза имеют место при снижении пористости шихты до 40-45 %. Дальнейшее снижение пористости вызывает уменьшение скорости перемещения фронта горения. С учетом вышеизложенного зависимость скорости, температуры горения и глубины превращений от пористости шихты имеет экстремальный характер с максимумом при $p = 40-45 \%$. Указанная пористость исходной шихты является оптимальной при синтезе композиций $\text{Fe-CrMo-MoS}_2/\text{CaF}_2/\text{C}$. 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 20 до 30 кВт. При мощности плазменной струи менее 20 кВт более 60 % частиц имели форм-фактор менее 0,7, при мощности плазменной струи 30 кВт более 90 % частиц имеют форм-фактор 0,9-1. При повышении мощности плазменной струи свыше 30 кВт повышение значения форм-фактора частиц незначительно.

На фиг. 3 показана морфология частиц $\text{FeCr30Mo3-12 \%MoS}_2\text{-50 \%TiC}$ до сфероидизации.

На фиг. 4 показана морфология частиц $\text{FeCr30Mo3-12 \%MoS}_2\text{-50 \%TiC}$ после сфероидизации.

Проводили плазменное напыление износостойких покрытий из порошков $\text{Ni80Cr20-12MoS}_2\text{-50 \%TiC}$ (прототип); $\text{FeCr30Mo3-12 \%MoS}_2\text{-50 \%TiC}$; $\text{FeCr30Mo3-12 \%CaF}_2\text{-50 \%TiC}$; $\text{FeCr30Mo3-12 \%C-50 \%TiC}$ на образцы из стали 45. Покрытия наносили на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АГ" на режимах, приведенных в таблице 1. Пористость покрытий определялась металлографическим методом на поперечных шлифах покрытий. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления определяли на отрывной машине "Instron" Испытания на трение и износ проводились на машине трения СМЦ-2 по схеме: колодочки с покрытием - азотированная сталь (Ст45). Триботехнические испытания проводились в условиях трения в отсутствие смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч.

Режимы плазменного напыления износостойких покрытий

Распыляемый материал	Режимы напыления				
	Ток дуги плазмотрона, А	Напряжение дуга, В	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообразующего газаводорода, л/мин	Расход распыляемого порошка, кг/ч
Ni80Cr20-12,5 %MoS ₂ -50 %TiC	400	75	100	8	3,0
FeCr30Mo3-12 %MoS ₂ -50 %TiC	400	75	100	8	3,0
FeCr30Mo3-12 %CaF ₂ -50 %TiC	450	75	110	9	3,5
FeCr30Mo3-12 %C-50%TiC	450	75	110	9	3,5

Расход плазмообразующего газа-аргона 50 л/мин.

На фиг. 5 приведены микроструктуры плазменных покрытий из порошков FeCrMo - MoS₂-50 %TiC, полученных методом СВС с избыточной карбидной фазой и включениями твердой смазки в железной матрице, заметна равномерность распределения включений твердой смазки в покрытии. Это создает предпосылки эффекта самосмазывания поверхностей трения в паре с износостойким покрытием, нанесенным на одну из деталей трибосопряжения. Касаясь структуры анализируемого покрытия в целом, необходимо отметить, что наряду с включениями твердой смазки она сформирована из карбидов титана (TiC), связующим элементом является твердый раствор на основе железа. Добавка Мо в связующее FeCr способствует улучшению смачивания расплавом связующего карбидов титана при СВС-процессе получения композиционного порошка. В результате связи и когезионная прочность частиц порошка и покрытия из него возрастают. С учетом механизма изнашивания трибосопряжений можно утверждать, что такая структура способствует снижению интенсивности изнашивания покрытия при микроконтактном схватывании поверхностей трения и абразивном воздействии на них.

На фиг. 6 показаны структура покрытия из композиционного порошка FeCrMo-12 %CaF₂-50 %TiC, как видно из фигуры включения твердой смазки CaF₂ распределены по всему объему частиц порошка. В отличие от MoS₂ включения CaF₂ крупнее, и структура частиц порошка более дискретная. При распылении композиционного материала, содержащего фторид кальция, формируется покрытие с теми же характеристиками износостойкости, что и в случае нанесения композиции FeCrMo-12 %MoS₂-50 %TiC. Мелкодисперсные карбиды титана способствуют увеличению твердости напыленного материала, уменьшаются степень пластической деформации и площадь фактического контакта поверхности трения покрытия, снижаются вероятность микроконтактного схватывания и интенсивность молекулярно-механического изнашивания трибосопряжения. Для количественной оценки равномерности распределения карбидной фазы, от которой также зависит работоспособность износостойких покрытий, металлографический анализ образцов дополнен замерами микротвердости напыленных материалов. Результаты замеров представлены в табл. 2.

Анализируя данные табл. 2, необходимо отметить, что имеют место достаточно стабильные пределы изменения микротвердости в поясах замеров по длине поперечных сечений напыленных материалов. При этом верхним пределам соответствуют рабочие поверхностные зоны покрытий.

ВУ 22177 С1 2018.10.30

Таким образом, наблюдается стабильное распределение твердой карбидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом включений TiC, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий. В табл. 3 приведены сравнительные данные свойств износостойких покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению.

Таблица 2

Микротвердость напыленных покрытий

Покрытие	Микротвердость, МПа				
	Пояса замеров по длине поперечного сечения покрытия				
	1	2	3	4	5
Ni80Cr20-12 %MoS ₂ -50 %TiC(прототип)	5264-7282	4144-6649	5202-7065	4342-7662	5827-6919
FeCr30Mo3-12 %MoS ₂ -50 %TiC	5196-7641	4878-6851	5462-7765	6911-8045	6253-7547
FeCr30Mo3-12 %C-50 %TiC	5047-8144	5394-8576	4911-8221	5281-8537	5179-8406
FeCr30Mo3-12 %CaF ₂ -50 %TiC	4466-7137	4773-7522	4346-7236	4669-7514	4135-7386

Таблица 3

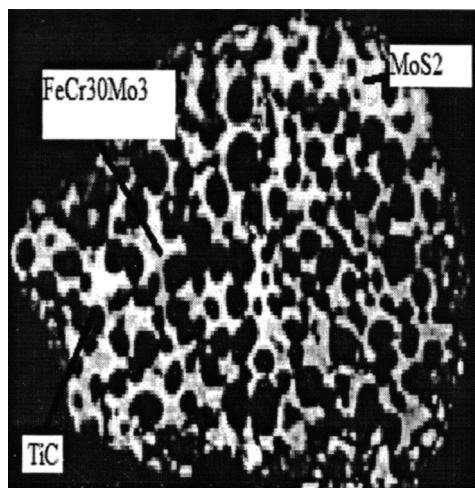
Сравнительные данные свойств покрытий, полученные по прототипу и предлагаемому изобретению

Способ получения материала	Стоимость 1 кг, (\$ США)	Прочность сцепления, МПа	Пористость, %	Сухое трение по Ст45	
				Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Ni80Cr20-12 %MoS ₂ -50%TiC (прототип)	240	35,2	8,2-11,4	7,2	6,6
FeCr30Mo3-12 %MoS ₂ -50 %TiC	160	43,4	7,5-11,7	6,0	7,9

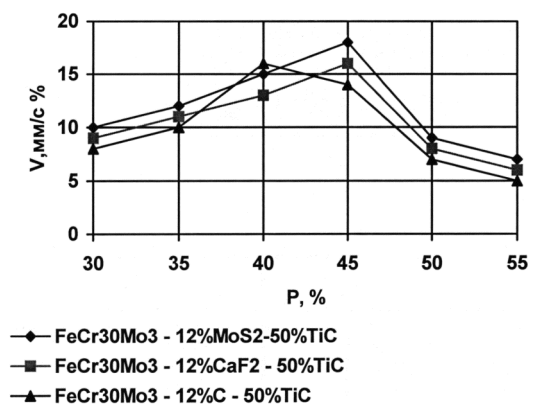
Как видно из табл. 3 плазменные покрытия, напыленные из порошков FeCrMo-MoS₂-TiC, по технологии, разработанной авторами, имеют лучшую износостойкость при сухом трении по Ст45 (износ покрытия меньше в 1,2 раза, нагрузка задира выше в 1,2 раза), чем покрытие, полученное из порошка Ni80Cr20-12 %MoS₂-50 %TiC (прототип), при этом прочность сцепления покрытий возрастает в 1,23 раза, а стоимость порошка ниже в 1,5 раза. Таким образом, плазменные износостойкие покрытия из композиционных порошков FeCrMo-MoS₂/CaF₂/углерод-TiC, перспективны для восстановления и упрочнения стальных деталей, эксплуатирующихся при неблагоприятных условиях трения.

Источники информации:

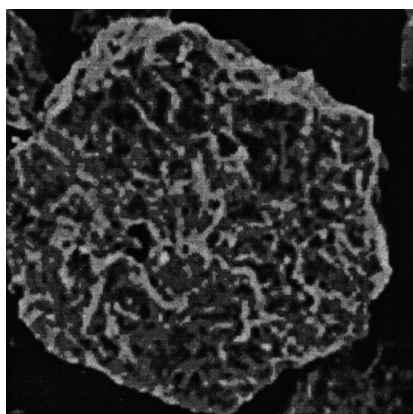
1. Патент РФ 1834845, МПК С 01В 31/30, 1993.
2. Патент РФ 2066295, МПК С 01В 31/30, 1996.
3. Патент РБ 12435, МПК С 04В 35/56, 2009.



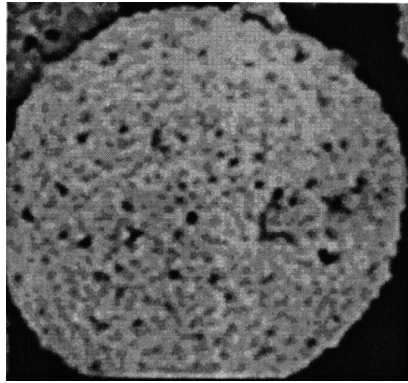
Фиг. 1



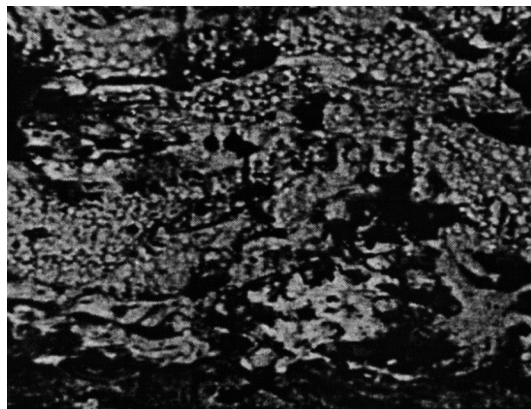
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6