ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

- (19) **BY** (11) **23783**
- (13) C1
- (46) **2022.08.30**
- (51) MIIK

C 04B 35/10 (2006.01) C 04B 35/46 (2006.01) C 04B 35/626 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

- (21) Номер заявки: а 20190332
- (22) 2019.11.22
- (43) 2021.06.30
- (71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)
- (72) Авторы: Оковитый Вячеслав Александрович; Пантелеенко Федор Иванович; Девойно Олег Георгиевич (ВҮ)
- (73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (BY)
- (56) BY 13690 C1, 2010.

BY 16498 C1, 2012.

BY 21829 C1, 2018.

ОКОВИТЫЙ В.А. и др. Получение композиционного керамического материала для газотермического напыления. Наука и техника, 2017, т. 16, N_2 3, с. 184-185.

SU 1436861 A3, 1988. UA 27935 C2, 2000.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, при котором смешивают порошок Al_2O_3 - $TiO_2 + 15$ % ($MoS_2 + Ni$) с 40 мас. % порошка Ni-Cr-Al-Y-Ta, вводят в полученную шихту 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, осуществляют гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 60 об/мин и угле наклона барабана 40-50° в течение 1,5-2,0 ч, удаляют связующее при температуре 100-150 °C в течение 1,0-1,25 ч, полученный материал спекают, дробят, рассеивают с выделением порошка фракции 40-63 мкм, который подвергают сфероидизации в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 30 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 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.

Известен способ получения 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° в течение 1-1,25 ч, удаление связующего осуществляют при температуре 100-150 °С 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.

В качестве прототипа выбран способ [3] 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 °C в течение 1-1,25 ч, спекание, дробление, рассев, 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 - плакированной никелем твердой смазки, изготавливаемых по данному способу, является невысокая износостойкость в условиях трения при высоких температурах.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе диоксида титана - оксида алюминия - плакированная никелем твердой смазки - никель-хром-алюминий-иттрий-тантала, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивому к поддержанию химического состава в процессе газотермического напыления и способного формировать плазменные покрытия с высокой износостойкостью в условиях высоких температур.

Поставленная техническая задача достигается в способе получения композиционного керамического материала для газотермических покрытий, при котором смешивают порошок Al_2O_3 - $TiO_2 + 15$ % ($MoS_2 + Ni$) с 40 мас. % порошка Ni-Cr-Al-Y-Ta, вводят в полученную шихту 7-10 мас. % легкоиспаряющегося связующего, осуществляют гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 60 об/мин и угле наклона барабана 40-50° в течение 1,5-2,0 ч, удаляют связующее при температуре 100-150 °C в течение 1,0-1,25 ч, полученный материал спекают, дробят, рассеивают с выделением порошка фракции 40-63 мкм, который подвергают сфероидизации в потоке аргона плазменным распылителем с мощностью 30 кВт.

Сущность изобретения заключается в следующем. Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях высоких температур необходимо введение в состав исходных порошков композиции никель-хромалюминий - иттрий-тантал.

Покрытия на основе диоксида титана - оксида алюминия - плакированной никелем твердой смазки - никель-хром-алюминий - иттрий-тантала характеризуются повышенной пластичностью, высокотемпературной стойкостью и стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств по сравнению с композицией на основе диоксида титана-оксида алюминия - плакированной никелем твердой смазки.

Основная функция материала никель-хром-алюминий-иттрий-тантал - это пластическая релаксация напряжений, возникающих из-за несогласованного изменения объемов керамического покрытия (в нашем случае основе диоксида титана - оксид алюминия - плакированная никелем твердая смазка) и металлических материалов основы при нагреве

и охлаждении изделия. Так как пластичность металлической основы (подложки) катастрофически уменьшается в результате их высокотемпературного окисления, а слой керамики является проницаемым для газов, добавляемый к керамике материал должен обладать высокой жаростойкостью и ударной вязкостью.

Таким образом, проблема формирования плазменного покрытия, работающего при высоких температурах, сводится к решению двух основных задач:

- 1) обеспечение необходимой пластичности покрытия в рабочем интервале температур;
- 2) обеспечение его жаростойкости.

Комплексное решение данных задач затруднено рядом обстоятельств. Во-первых, увеличение жаростойкости сплавов на основе никеля путем повышения концентрации образующих защитные пленки элементов - алюминия, хрома - неизбежно сопровождается резким снижением пластичности сплава. Во-вторых, такая оптимизация не имеет общего решения. Конкретные материалы подложки и внешнего керамического слоя, характерные геометрические размеры изделия и покрытия, требования по долговечности и надежности изделия делают необходимым специальные разработки для характерных групп деталей или даже отдельно взятого изделия.

Высокая жаростойкость рассматриваемых сплавов и покрытий обусловлена формированием на их поверхности сплошной оксидной пленки, препятствующей взаимодействию агрессивной среды с материалом. Для большинства жаростойких сплавов такой защитной пленкой является пленка оксида алюминия Al_2O_3 , модифицированная в той или иной степени оксидами других компонентов сплава. Пленка оксида хрома Cr_2O_3 , имеющая более высокую вязкость разрушения по сравнению с Al_2O_3 , имеет ряд недостатков - склонность к испарению оксида хрома в окислительной среде при температурах более 1370 K, меньшую скорость образования из-за невысокой диффузионной подвижности хрома по сравнению с алюминием. Наиболее важным является то, что хром способствует образованию оксида Al_2O_3 в никель-алюминиевом покрытии, в значительной мере увеличивая активность алюминия. Наконец, хром может подвергаться внутреннему окислению и стимулировать образование оксидов Al_2O_3 .

С точки зрения оптимизации содержания алюминия и хрома в покрытии важным является тот факт, что существует предельная концентрация алюминия в сплаве, которая необходима для образования сплошного защитного слоя оксида Al₂O₃. Величина предельной концентрации алюминия увеличивается с ростом температуры испытаний и снижается при увеличении концентрации хрома. Современные сплавы на основе никеля, используемые для нанесения покрытий, обычно содержат 6-12 % Al, 20-30 % Сг, а также 0,15-1,0 % реактивного элемента (иттрия, тантала и др.). С увеличением концентрации реактивного элемента образование новых зерен оксидов внутри пленки замедляется и при содержании иттрия более 0,82 % прекращается полностью, однако одновременно увеличивается скорость диффузии кислорода. Последнее вызвано измельчением зерна сплава и оксидной пленки, а также образованием богатых иттрием фаз типа Ni_5Y , Ni_9Y , Ni_3Al_2Y , (NiCo)_{4,25}Al_{0,15}Y, которые обладают низкой стойкостью к высокотемпературному окислению. Это должно учитываться при оптимизации содержания редкоземельных металлов (РЗМ) в сплаве. Таким образом, следствием введения реактивных элементов в покрытие является отсутствие напряжений в пленке, вызываемых внутренним окислением. Однако увеличение концентрации реактивного элемента ограничено процессами охрупчивания сплава и ростом скорости диффузии кислорода. Поэтому большинство NiCrAlYTa сплавов имеют ограничения по содержанию кислорода до 0,05 %, и в качестве основных методов нанесения покрытий представляется целесообразным использовать напыление в динамическом вакууме (VPS), а при отсутствии такой возможности использовать насадки для плазмотронов с контролируемой атмосферой. На основе данного анализа мы выбираем для введения в композиционный материал порошок никель-хром-алюминий-иттрий-

тантал при следующем соотношением в нем компонентов, мас. %: Ni - 25 %, Cr - 6 %, Al - 0,5 %, Y - 1 %, Ta.

Итак, из всего вышесказанного следует: качественные износостойкие покрытия на основе диоксида титана - оксида алюминия - плакированной никелем твердой смазки и никель-хром-алюминий-иттрий-танталового сплава необходимо формировать из материалов с равномерным химическим и фазовым составом по сечению исходных порошков и минимальным размером зерна фазовых включений, со строго определенным размером и морфологией частиц исходного порошка.

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 агхарактеризующиеся большими значениями пористости удельной ломераты, поверхности. Это приводит к интенсификации процессов теплообмена между струей и частицами, а также к увеличению скорости частиц. Для изготовления агломерированных композиционных керамических порошков системы диоксид титана - оксида алюминия плакированная никелем твердая смазка - никель-хром-алюминий-иттрийтантал была разработана технология, включающая следующие стадии. На первой стадии проводится взвещивание (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 проводится удаление легкоиспаряемого компонента связующего вещества и спекание - для повышения прочности агломератов. Полученные конгломераты помещали в алундовые лодочки, которые устанавливали в сушильном шкафу СНОЛ 3,5/300. Сушку связующего проводили при температуре 100-150 °C в течение 1-1,25 ч. Операцию спекания проводили при 1000 °C в течение 4 ч. 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 малоокисленные покрытия. Полученные после агломерирования порошки характеризуются сложной геометрической формой и развитым поверхностным рельефом частиц. Размеры частиц при свободной насыпке 10-280 мкм, при диспергировании ультразвуком - 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. Процентное соотношение порошков в смеси подбиралось на основании экспериментов (табл. 1).

Таблица 1 **Результаты испытаний порошковых составов для газотермического напыления**

Состав смеси, мас. %	Твердость, HRC	Пористость, %	Прочность сцепления, МПа	Износ покрытия (трение со смазкой), мкм
Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +12 % (MoS ₂ +Ni) (прототип)	50-58	14-16	48-50	5,2-5,6
70 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-30 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	50-56	12-14	49-51	4,6-4,8
60 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-40 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	49-53	7-9	50-55	4,1-4,6
50 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-50 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	45-49	6-10	49-53	4,6-5,0
40 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-60 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	43-46	5-7	47-50	5,4-6,3
30 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-70 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	40-43	2,5-4	43-45	6,7-7,5

Анализируя результаты испытаний, приведенные в табл. 1, выбираем следующее процентное соотношение в смеси порошков: 60% (Al_2O_3 - $TiO_2 + 15\%$ ($MoS_2 + Ni$))-40% Ni-Cr-Al-Y-Ta. При данном процентном соотношении характеристики полученных износостойких покрытий соответствуют аналогу или превышают его.

На фиг. 1 приведено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в продуктах обработки 60% (Al_2O_3 - $TiO_2 + 15\%$ ($MoS_2 + Ni$))-40% Ni-Cr-Al-Y-Ta: 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 - 60% (Al_2O_3 - $TiO_2 + 15\%$ ($MoS_2 + Ni$))-40% Ni-Cr-Al-Y-Ta после гранулирования (×200). На фиг. 3 показана зависимость изменения форм-фактора агломератов от мощности плазматрона. На фиг. 4 показана морфология частиц 60% (Al_2O_3 - $TiO_2 + 15\%$ ($MoS_2 + Ni$))-40% Ni-Cr-Al-Y-Ta после сфероидизации (×500).

Пример.

Получали порошки оксидной керамики с введением плакированной никелем твердой смазки следующего состава: 60% (Al_2O_3 - TiO_2 + 15% (MoS_2 + Ni))-40% Ni-Cr-Al-Y-Ta. 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 - 60 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 ч после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и рассева подвергались исследованиям. Режимы удаления связующего, спекания, дробления и рассева 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 време-

ни гранулирования 1,5-2 ч. В табл. 2 приведены результаты измерения фракционного состава порошка 60 % (Al₂O₃-TiO₂ + 15 % (MoS₂ + Ni))-40 % Ni-Cr-Al-Y-Та после гранулирования по технологии прототипа и предлагаемой технологии. Морфология частиц показана на фиг. 2 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 °C в течение 1,25 ч. Спекание материала проводили при температуре 1100 °C 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 60 об/мин и соотношении веса порошка и веса шаров 1:3. Операцию рассева проводили с использованием воздушного классификатора для выделения фракции от 40 до 63 мкм. После рассева 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).

Таблица 2 Результаты измерения фракционного состава порошков после гранулирования по технологии прототипа и предлагаемой технологии

	Процентное соотношение фракционного состава					
Способ гранулирования порошка	порошка после гранулирования, мкм					
	0-40	40-63	63-80	80-100	Более 100	
Прототип: Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni),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: 60 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS ₂ +Ni))-40 % Ni-Cr- Al-Y-Та, гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 60 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 1,5-2 ч	8	68	11	10	3	

Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 - соответствует сфере) методом оптической металлографии. Максимальная степень сфероидизации соответствует мощности плазменной струи 30 кВт (фиг. 3).

Максимальная степень сфероидизации (форм-фактор -0,9) частиц получается при мощности плазменной струи 30 кВт. При мощности плазменной струи менее 30 кВт частицы имеют форм-фактор 0,4-0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 30 кВт значения форм-фактора частиц уменьшаются. На фиг. 4 показана морфология частиц 60 % (Al₂O₃-TiO₂ + 15 % (MoS₂ + Ni))-40 % Ni-Cr-Al-Y-Та 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 Т = 300-350 А; мощность электрической дуги N = 30 кВт; расход порошка Rпор. = 4 кг/ч, дистанция напыления 100 мм; напыление износостойкого слоя из порошка Al_2O_3 - $TiO_2 + 12 \%$ (MoS₂ + Ni) (изготовлен по технологии прототипа) и 60 % (Al₂O₃-TiO₂ + 15 % (MoS₂ + Ni))-40 % Ni-Cr-Al-Y-Та (изготовлен по технологии предлагаемого изобретения) толщиной 0,3-0,35 мм: расход водорода 8 л/мин; расход аргона - 40 л/мин; ток электрической дуги 1 = 450-500 А; мощность электрической дуги N = 40 кВт; расход порошка Rпор. = 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 при 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 % SO₂-76 % O₂-N₂; соль Na₂SO₄-3,6 % PbSO₄- 5мг·см⁻², T = 650 °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. 3.

 Таблица 3

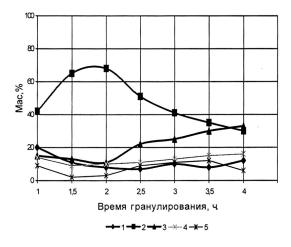
 Данные параметров трения и износа покрытий

Charac Manusayan Mananyaya	Трение по Ст45 (условия испытания: газ 1 % SO ₂ - 76 % O ₂ -N ₂ ; соль Na ₂ SO ₄ -3,6 % PbSo ₄ -5 мг \cdot см ⁻² , $T = 650$ °C)						
Способ получения материала	Трение с	о смазкой	Сухое трение				
	Износ	Коэф. тре-	Износ покр.,	Нагрузка			
	покр., мкм	кин	MKM	задира, кг			
Прототип Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +12 % (MoS ₂ +Ni)	6,6	0,09	14,0	5,9			
Предлагаемый способ 60 % (Al ₂ O ₃ -TiO ₂ +15 % (MoS2+Ni))- 40 % Ni-Cr-Al-Y-Ta	3,6	0,05	7,3	8,9			

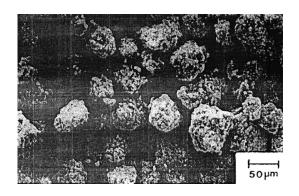
Как видно из табл. 3, покрытия, полученные из порошков $60 \% (Al_2O_3-TiO_2+15 \% (MoS_2+Ni))-40 \%Ni-Cr-Al-Y-Ta,$ изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,8 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,9 раза при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка Al_2O_3 - $TiO_2+12 \% (MoS_2+Ni)$, изготовленного согласно прототипу. Таким образом предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий в условиях высокотемпературной коррозии.

Источники информации:

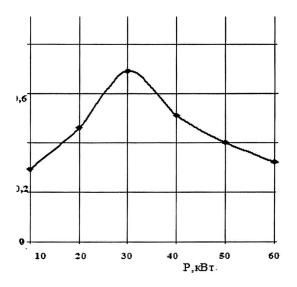
- 1. SU 1396512, 1986.
- 2. ИЛЬЮЩЕНКО А.Ф. и др. Плазменное напыление материалов, упрочненных твердыми включениями. Прогрессивная техника и технология машиностроения: Тез. докл. междунар. научно-технич. конф. Севастополь, 1995, с. 102-103.
 - 3. BY 13690, 2010.



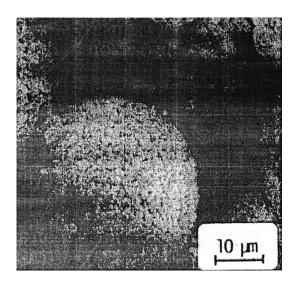
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4