

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **21217**

(13) **С1**

(46) **2017.08.30**

(51) МПК

B 22F 3/23 (2006.01)

C 04B 35/12 (2006.01)

C 04B 35/10 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

(21) Номер заявки: а 20140349

(22) 2014.06.23

(43) 2016.02.28

(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 15565 С1, 2012.

ВУ 12435 С1, 2009.

ВУ 4163 С1, 2001.

ВУ 16498 С1, 2012.

UA 7676 U, 2005.

SU 1735912 A1, 1992.

US 5403790 A, 1995.

(57)

Способ получения композиционного керамического материала, включающий приготовление шихты с пористостью 35-40 %, содержащей титан, оксид алюминия и твердую смазку, ее локальное воспламенение с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника в азотно-кислородной среде, измельчение спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, термохимическую обработку в воздушной среде при температуре 500-800 °С в течение 4-5 ч, сфероидизацию в плазменной струе мощностью 30-40 кВт и химическое никелирование в течение 10-12 ч, **отличающийся** тем, что в шихту дополнительно вводят хром, а синтез проводят при давлении 0,05-1,00 МПа в азотно-кислородной среде с содержанием кислорода от 8 до 30 мас. %.

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

Известен способ получения порошкового материала на основе карбида титана [1], 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.

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.

ВУ 21217 С1 2017.08.30

Известен способ получения композиционного керамического материала [2], 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 сфероидизацию в плазменной струе мощностью 15-25 кВт и химическим никелированием в течении 10-12 ч.

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.

В качестве прототипа выбран способ получения композиционного керамического материала [3], 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, сфероидизацию в плазменной струе и химическое никелирование в течении 10-12 ч, 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 течении 4-5 ч, а сфероидизацию осуществляют в плазменной струе мощностью 30-40 Квт.

Недостатком плазменных покрытий, получаемых из порошковых материалов диоксид титана-оксид алюминия-твердая смазка, изготавливаемых по данному способу, является невысокая износостойкость в условиях коррозии.

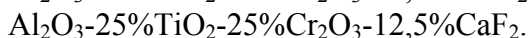
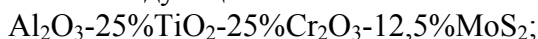
Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в создании композиционного керамического материала на основе диоксид титана-оксид алюминия-плакированная никелем твердая смазка-оксид хрома, обладающего хорошими технологическими характеристиками, устойчивого к поддержанию химического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

Поставленная техническая задача решается следующим образом. В способе получения композиционного керамического материала, включающем приготовление шихты с пористостью 35-40 %, содержащей титан, оксид алюминия и твердую смазку, ее локальное воспламенение с последующим высокотемпературным синтезом в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника в азотно-кислородной среде, измельчение спека до получения частиц размером 0,050-0,063 мм, термохимическую обработку в воздушной среде при температуре 500-800 °С в течении 4-5 ч, сфероидизацию в плазменной струе мощностью 30-40 кВт и химическое никелирование в течение 10-12 ч, в шихту дополнительно вводят хром, а синтез проводят при давлении 0,05-1,00 МПа в азотно-кислородной среде с содержанием кислорода от 8 до 30 мас. %.

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 MoS_2 , CaF_2 . Проведены исследования порошков следующего состава:



Для получения указанных композиций использовались следующие дисперсные материалы: титан марки ПТМ, оксид алюминия марки ЭБМ-40, хром марки ПХ1М, дисульфид молибдена MoS_2 или фтористый кальций CaF_2 , взятые в соотношении 37,5:25:25:12,5. Смешивание исходных компонентов выполнялось в шаровой мельнице при соотношении шаров и шихты 25:1 и времени мехактивации в течении 2-4 ч. Синтез композиций осуществлялся в реакторе в режиме самораспространения без подвода энергии от внешнего источника, в азотно-кислородной среде при содержании кислорода от 8 до 30 мас. % и давлении 0,05-1 МПа. Реактор оснащен токоподводами с вольфрамовой спиралью для инициирования процесса. Использование при синтезе азотно-кислородной среды при содержании кислорода от 8 до 30 мас. % необходимо для проведения реакции окисления порошка титана и хрома. При содержании кислорода менее 8 мас. % и давлении менее 0,05 МПа не происходит полное окисление порошков и достаточное проникновение газореагента в слой шихты. При содержании кислорода более 30 мас. % и давлении более 1 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 течении 4-5 ч проводят с целью доокисления частиц композиционного порошка. При температуре термохимической обработки менее 500 °С и времени менее 4 ч полного доокисления частиц не происходит, а проведение операции при температуре более 800 °С и времени более 5 ч 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 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\%\text{TiO}_2\text{-}25\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}12,5\%\text{MoS}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}25\%\text{TiO}_2\text{-}25\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}12,5\%\text{CaF}_2$ 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 составляла 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). Покрытия наносили на установке плазменного напыления на воздухе APS фирмы "Плазма-Техник АТ" на режимах, приведенных в табл. 1.

Режимы плазменного напыления

Распыляемый материал	Режимы напыления				
	Ток дуги плазмотрона, А	Напряжение дуга, В	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообра- зующего газа - во- дорода, л/мин	Расход рас- пыляемого порошка, кг/ч
Прототип Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%MoS ₂	450	65	110	8	3,5
Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%CaF ₂	450	65	110	8	3,5
Предлагаемый способ Al ₂ O ₃ -25%TiO ₂ -25%Cr ₂ O ₃ - 12,5%MoS ₂	500	70	120	9	3,0
Al ₂ O ₃ -25%TiO ₂ -25%Cr ₂ O ₃ - 12,5%CaF ₂	500	70	120	9	3,0

Расход плазмообразующего газа - аргона - 40 л/мин.

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 течении 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 = 650С°) 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.

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 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). 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 %.

На фиг. 1. приведена морфология композиционного порошка Al₂O₃-25%TiO₂-25%Cr₂O₃-12,5%MoS₂, полученного методом СВС, после дробления (x 200).

На фиг. 2. приведена морфология композиционного порошка Al₂O₃-25%TiO₂-25%Cr₂O₃-12,5%MoS₂, полученного методом СВС, после сфероидизации (x 400).

На фиг. 3. приведена морфология композиционного порошка Al₂O₃-25%TiO₂-25%Cr₂O₃-12,5%MoS₂, полученного методом СВС, после плакирования (x 400).

ВУ 21217 С1 2017.08.30

Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Трение и износ покрытий по стали

Способ получения материала	Трение по Ст 45 (условия испытания-газ 1 % SO ₂ -76%O ₂ -N ₂ ; соль Na ₂ SO ₄ -3,6%PbSO ₄ -5 мг·см ⁻² , T = 650C°)			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Прототип Al ₂ O ₃ +30%TiO ₂ +12,5%MoS ₂	6,8	0,1	13,3	5,6
Предлагаемый способ Al ₂ O ₃ -25%TiO ₂ -25%Cr ₂ O ₃ -12,5%MoS ₂	3,8	0,06	7,8	8,9

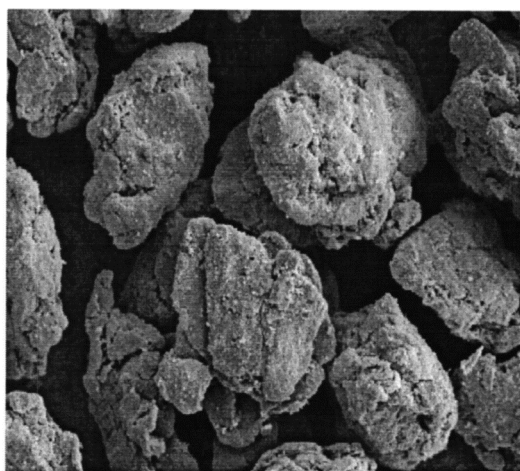
Как видно из табл. 2, износостойкое покрытие, полученное из порошка Al₂O₃-25%TiO₂-25%Cr₂O₃-12,5%MoS₂, изготовленного по предлагаемому способу, имеет в 1,8 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,7 раза - при сухом трении по стали в условиях коррозии, чем покрытие, изготовленное согласно прототипу из порошка Al₂O₃+30%TiO₂+12,5%MoS₂.

Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий в условиях коррозии.

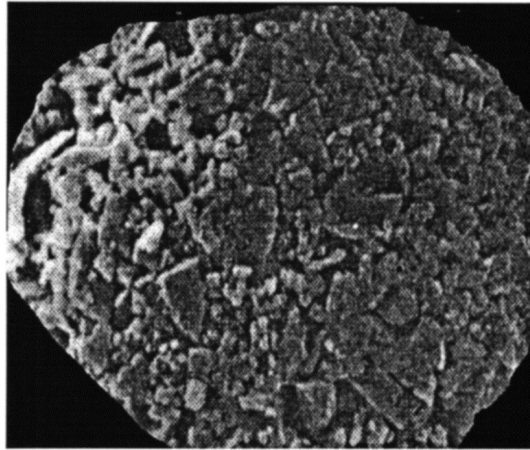
Плазменные покрытия из композиционных порошков Al₂O₃+30%TiO₂+12,5%MoS₂; Al₂O₃+30%TiO₂+12,5%CaF₂ перспективны для восстановления и упрочнения деталей, эксплуатирующихся при неблагоприятных условиях трения, что подтверждают результаты табл. 2.

Источники информации:

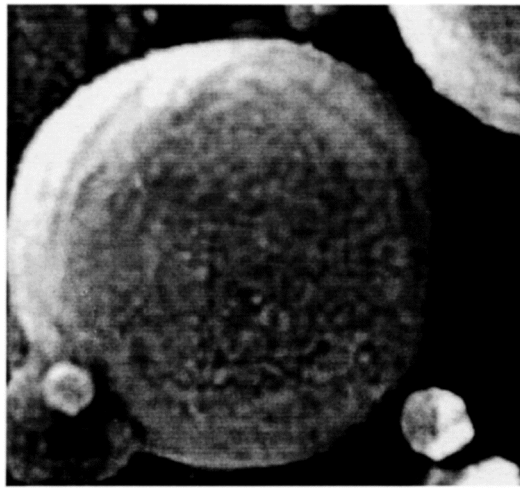
1. Патент РФ 1834845, МПК С 01В 31/30, 1993.
2. Патент РФ 12435, МПК С 04В 35/56, 2009.
3. Патент РФ 15565, МПК В22F 3/23; С04В 35/10, 2012.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3