

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 21612

(13) С1

(46) 2018.02.28

(51) МПК

C 23C 4/04 (2006.01)

(54) **ПОРОШКОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАПЫЛЕНИЯ ЗАЩИТНОГО
КЕРАМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

(21) Номер заявки: а 20140425

(22) 2014.08.01

(43) 2016.04.30

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

(72) Авторы: Девойно Олег Георгиевич; Кардаполова Маргарита Анатольевна; Яцкевич Ольга Константиновна; Щербаков Вячеслав Геннадьевич (ВУ)

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

(56) БОРИСОВ Ю.С. и др. Газотермические покрытия из порошковых материалов. - Киев: Наукова думка, 1987. - С. 421-433.

ВУ 3207 С1, 1999.

ДЕВОЙНО О.Г. и др. 53 Международная научная конференция "Актуальные проблемы прочности". Материалы конференции. - Ч. 1. - Витебск, 2012. - С.36-38.

ДЕВОЙНО О.Г. и др. Машиностроение. Республиканский межведомственный сборник научных трудов. - Вып. 25. - Минск, 2010. - С. 92-96.

SU 1581765 A1, 1990.

SU 1666571 A1, 1991.

SU 1528810 A1, 1989.

US 5891267 A, 1999.

(57)

1. Порошковый материал для напыления защитного керамического покрытия, состоящий из конгломератов, содержащих частицы оксида алюминия размером 60-80 мкм и равномерно распределенные по их поверхности частицы молибдена размером 12-20 мкм при следующем соотношении компонентов, мас. %:

оксид алюминия 88-96

молибден остальное.

2. Способ изготовления порошкового материала по п. 1, при котором перемешивают порошки оксида алюминия и молибдена при их массовом соотношении 1:(0,02-0,14), полученной смесью заполняют контейнер на 50-60 %, осуществляют нагрев, изотермическую выдержку и охлаждение при вращении контейнера с частотой n , мин⁻¹, определяемой из выражения:

$$n = (2-5,5) \cdot R^{0,5},$$

где R - внутренний радиус контейнера, м,

при этом изотермическую выдержку проводят в течение 2-3 ч.

Изобретение относится к нанесению покрытий газотермическим напылением и может быть использовано для получения износостойких керамических покрытий на деталях машин и технологической оснастки, изготовленных из сталей и железуглеродистых сплавов.

Наиболее широко известны порошки для нанесения керамических покрытий, включающие, кроме оксида алюминия, другие оксиды, например, такие как оксид титана [1], циркония, хрома [2] или оксиды редкоземельных металлов.

Чаще всего такого рода порошки для плазменного напыления получают в путем простого механического смешивания компонентов. Указанным способом, например, получают порошковый материал для напыления, в котором в качестве металлической связки используется титан в количестве 15-60 % [3]. Покрытия из таких порошков отличаются более высокой износостойкостью, но низкой адгезионной прочностью с материалом основы.

Существенный недостаток таких порошковых смесей - сегрегация частиц составляющих компонентов по плотности и размерам. Расслоение механической смеси вследствие различных удельных масс компонентов происходит частично в порошковом питателе в процессе транспортировки порошка к распылителю и в самом распылителе. Несмотря на тщательное перемешивание смеси в покрытии наблюдается неравномерное распределение составляющих, что в результате приводит к неоднородности химического состава и строения покрытия, а следовательно, к ухудшению эксплуатационных характеристик.

Для устранения описанных недостатков вместо механических смесей применяют конгломерированные порошки. Конгломератная частица сформирована из множества исходных частиц нескольких материалов. Например, методом конгломерирования с применением органических связей получены порошки для напыления системы $Al_2O_3 - TiO_2$ [1]. Однако размеры и форма таких частиц не является оптимальной для прохождения через плазменную струю. Крупные конгломератные частицы в процессе напыления могут не полностью расплавиться и имеют температуру ниже оптимальной при попадании на подложку.

Известны плакированные керамические порошки для напыления, где в качестве металлической связки применяют никель [4]. Данный порошок получается методом химической металлизации. Частицы керамики покрыты оболочкой из никеля. Плазменные покрытия из таких композиционных порошков характеризуются повышенной износостойкостью. Однако получение плакированных порошков связано с использованием большого количества операций, сложного технологического оборудования и экологически вредных веществ.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности является способ нанесения диффузионных покрытий на металлические порошки преимущественно для наплавки, включающий перемешивание обрабатываемого порошка с насыщающей порошковой средой, нагрев полученной смеси до температуры диффузионного взаимодействия с последующей изотермической выдержкой и охлаждением в контейнере [5]. Особенностью способа является то, что нагрев, изотермическую выдержку и охлаждение осуществляют при вращении контейнера с заданной частотой.

Задачей, решаемой изобретением, является разработка состава и способа получения керамического порошка для защитных покрытий, которые будут характеризоваться улучшенными физико-механическими и эксплуатационными свойствами: меньшей хрупкостью, повышенной адгезией и износостойкостью.

Решение поставленной задачи достигается использованием порошкового материала для напыления защитного керамического покрытия, состоящего из конгломератов, содержащих частицы оксида алюминия грануляции 60-80 мкм и равномерно распределенные по их поверхности частицы молибдена размером 12-20 мкм при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид алюминия 88-96; молибден - остальное.

Порошковый материал указанного состава получают способом, при котором перемешивают порошки оксида алюминия и молибдена при их массовом соотношении 1:(0,02-0,14), полученной смесью заполняют контейнер на 50-60 %, осуществляют нагрев, изотермическую выдержку и охлаждение при вращении контейнера с частотой n , $мин^{-1}$, определяемой из выражения:

BY 21612 C1 2018.02.28

$$n = (2-5,5) \cdot R^{0,5},$$

где R- внутренний радиус контейнера, м,

при этом изотермическую выдержку проводят в течение 2-3 ч.

Покрyтия, формируемые из порошков, прошедших термодиффузионное насыщение, имеют однородную структуру и равномерное распределение легирующих элементов по покрyтию. Частицы компонентов в порошке имеют размеры, обеспечивающие оптимальные температурно-временные условия при прохождении через плазменную струю. Исключается последующая операция размoла порошка в вихревой мельнице.

Уменьшение количества молибдена ниже заявляемого ведет к тому, что его не хватает для образования устойчивой химической связи с материалом основы и получения высоких значений адгезии покрyтия (табл. 4).

Увеличение содержания молибдена выше заявляемого снижает микротвердость покрyтия, что приводит к снижению износостойкости.

Выбор соотношения компонентов смеси и степени заполнения контейнера обусловлен тем, что при меньшей доле порошка молибдена и меньшей степени заполнения контейнера происходит интенсивное окисление молибдена и образование летучего соединения MoO, а также соединения MoO₃ в твердой фазе (табл. 1).

Таблица 1

Соотношение компонентов по массе	Степень заполнения объема контейнера, %	Фазовый состав, %			Процент выгорания молибдена, %
		α, γ, δ - Al ₂ O ₃	Mo	MoO ₃	
1 : 0,02	30	98	-	1,7	95
	50	98	1	0,68	62
	70	98	1,79	0,2	23
1 : 0,18	30	74	4,1	21,9	81
	50	75	9,3	15,7	54
	70	74,6	10,2	15,2	12

При большей степени заполнения контейнера снижается производительность процесса обработки за счет медленного прогрева керамического порошка, обладающего низкой теплопроводностью.

При определении оптимального диапазона частот вращения было установлено, что частоты вращения до 20 мин⁻¹ при степени заполнения контейнера на 50 % ведут к спеканию смеси и неравномерному распределению добавок в основной массе порошка (табл. 2). На более высоких скоростях (более 80 мин⁻¹) происходит налипание порошка на стенки контейнера вследствие действия центробежных сил.

Таблица 2

Частота вращения, мин ⁻¹	Степень заполнения объема контейнера, %	Радиус контейнера, R, мм	Время изотермической выдержки, ч	Результаты эксперимента
15 (1,79R ^{0,5})	50	70	2	частичное спекание смеси, неравномерное распределение молибдена в порошке
40 (5,37R ^{0,5})	50	70	2	смесь не спеклась, равномерное распределение частиц молибдена на частицах оксида алюминия
80 (9,56R ^{0,5})	50	70	2	частичное спекание смеси, неравномерное распределение молибдена в порошке

ВУ 21612 С1 2018.02.28

Размер частиц оксида алюминия выбирали из условия прохождения через плазменную струю. Наиболее оптимальными являются частицы размером 60-80 мкм. Частицы легирующего элемента должны быть по размеру меньше частиц основного материала, чтобы в итоге получить конгломерат, представляющий собой крупное ядро, равномерно покрытое более мелкими включениями. Частицы молибдена размером более 30-40 мкм слишком велики, соизмеримы с частицей оксида алюминия и неравномерно распределяются по ее поверхности, образуя конгломераты неправильной формы. Частицы молибдена менее 12 мкм слишком малы, быстро окисляются и выгорают в процессе напыления.

Выбор времени изотермической выдержки обусловлен тем, что при нахождении в печи более 3 ч, происходило снижение скорости диффузии насыщающего элемента, а также частичное спекание порошковой смеси, а выдержка менее 1 ч приводила к неполному и неравномерному прогреву контейнера.

Пример.

Технология получения порошка включает в себя смешивание оксида алюминия с металлической добавкой в соотношении 1:(0,02ч÷0,14) в контейнере, степень заполнения объема контейнера 50 %, соотношение грануляций исходного порошка и легирующей добавки должно находиться в пределах (3÷5):1, время изотермической выдержки 2 ч при вращении контейнера с частотой 40-50 мин⁻¹ при температуре 1100 - 1250 °С.

В предлагаемом составе порошка использовали:

оксид алюминия марки Г1 по ГОСТ 30558-98 (в указанном материале содержится не менее 99,45 % оксида алюминия) с размером частиц 60-80 мкм;

молибден ТУ 48-19-316-80с содержанием молибдена не менее 97,5 %, а состав примесей: алюминий, сера, фосфор, медь, железо, углерод; с размером частиц 12-20 мкм.

Таблица 3

Размер частиц порошка Al ₂ O ₃	Размер частиц порошка Мо	Соотношение размеров частиц порошка Al ₂ O ₃ и Мо	Результаты эксперимента
60-80	30-40	2:1	частицы Мо слишком крупные и неравномерно распределены по покрытию
	12-20	5:1	частицы молибдена имеют оптимальный размер, в напыленных покрытиях молибден выявлен, распределение по покрытию однородное
	5-10	10:1	частицы Мо слишком мелкие, быстро окисляются, выгорают в процессе напыления

Образцы напыляли на установке УПУ-3Д с плазмотроном ПП-25. В качестве плазмообразующего и транспортирующего газа применялся азот. Расход газа - 3 м³/ч. Напряжение дуги 85-90 В, сила тока варьировалась в пределах 410-420 А, дистанция напыления 90 мм.

Оценку износостойкости и коэффициента трения проводили на машине по исследованию истирания металлов и искусственных материалов типа Amsler A - 135. Составляющими узла трения были колодки с покрытиями с номинальными размерами 10 (поверхность трения) × 14 × 21 мм и ролики из закаленной стали 45 (47-50 HRC). Линейная скорость на поверхности трения составила 10 м/с, нагрузка 40 МПа. Исследования выполнялись в условиях сухого трения. Ширину следов трения измеряли на инструментальном микроскопе с точностью 0,01 мм.

Результаты испытаний плазменных покрытий приведены в табл. 4.

№ партии образцов	Состав порошка, мас.%		Величина адгезии, МПа	Интенсивность износа, мм ³ /ч
	Оксид алюминия	Молибден		
1	99	1	17,4	7,45
2	98	2	22,4	4,65
3	96	4	26,1	4,26
4	94	6	26,4	3,78
5	92	8	27,1	3,56
6	90	10	27,8	3,41
7	88	12	27,5	3,56
8	85	15	27,3	4,23

Установлено, что введение молибдена в исходный порошок оксида алюминия термодиффузионным насыщением целенаправленно изменило комплекс их физико-механических и триботехнических характеристик, в первую очередь, увеличило адгезию в 2-2,5 раза при снижении интенсивности износа в 1,8-2,2 раза.

Источники информации:

1. Патент СССР 1686030, МПК³ С 23С 4/00, 1991.
2. Коваленко Г.Д., Рогожкин В.М., Южаков В.А. Исследование износостойкости плазменных покрытий на модифицированной окиси алюминия // Известия вуз. Машиностроение. - 1978. - № 2. - С.138-140.
3. Патент СССР 1528810, МПК³ С 23С 4/04, 1989.
4. Патент СССР 1666571, МПК³ С 23С 4/04, 1991.
5. Патент РБ 3207, МПК³ В 22F 1/02, В 22F 9/16, 1999.