ТЕХНОЛОГИЯ МАШИНОСТРОЕНИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2020-4-18-24

УДК 621.793.71

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON CERAMICS WITH THE USE OF ADDITIVES OF REFRACTORY METAL COMPOUNDS

Пантелеенко Федор Иванович1,

член-корр. НАН Беларуси, доктор техн. наук, профессор, e-mail: panteleyenkofi@tut.by

Panteleenko F.I.¹.

D.Sc in Engineering, Professor, e-mail: panteleyenkofi@tut.by

Оковитый Вячеслав Александрович¹,

канд. техн. наук, e-mail: niil_svarka@bntu.by

Okovity V.A.¹, Ph.D, e-mail: niil_svarka@bntu.by

Сидоров Виктор Александрович¹,

канд. техн. наук, доцент, e-mail: va_sidorov@tut.by

Sidorov V.A.¹, Ph.D, e-mail: va_sidorov@tut.by

Оковитый Василий Вячеславович

e-mail: niil_svarka@bntu.by

Okovity V.V.1, e-mail: niil_svarka@bntu.by

Асташинский Валентин Миронович²,

член-корр. НАН Беларуси, доктор физ.-мат. наук,

профессор, e-mail: ast@hmti.ac.by

Astashinsky V.M.²,

D.Sc in Physical and Mathematical Science, Professor, e-mail: ast@hmti.ac.by

Рафаил Кузьола³,

доктор хим. наук, e-mail: rafalkuziola@kul.pl **Rafal Kuziola**³, Ph.D, e-mail: rafalkuziola@kul.pl

Аннотация:

Проанализированы условия получения композиционных материалов на основе керамики с применением добавок соединений тугоплавких металлов. Разработаны композиционные материалы на основе оксидной керамики для формирования плазменных покрытий. Проведена оптимизация технологических режимов изготовления агломерированных композиционных керамических порошков.

¹Белорусский национальный технический университет, 220013, Минск, пр. Независимости, 65, Беларусь

¹Belarusian National Technical University, 220013, Minsk, 65, Independence Avenue

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Минск, П. Бровки, 15, Беларусь

²Institute of Heat and Mass Transfer named after A. V. Lykov NAS of Belarus, 220072, Minsk, P. Brovka 15

³Люблинский католический университет Иоанна Павла II, 20-950, Люблин, <u>Аллея Рацлавицке</u> 14. Польша

³John Paul II Catholic University of Lublin, 20-950, Lublin, Aleje Racławickie 14, Poland

Обобщены результаты исследований с разработкой технологических рекомендаций по получению композиционных

материалов на основе керамики. Строение разработанных порошков создает предпосылки получения из них износостойких покрытий, которые эффективны при изнашивании в условиях коррозии, нанесены плазменные покрытия из разработанных материалов и

проведены исследования параметров трения и износа покрытий из порошков оксидной керамики.

Ключевые слова: плазменные покрытия, композиционные материалы, оксидная керамика, метод агломерирования мелкодисперсной шихты, износостойкие покрытия, оптимизация процесса, технологические характеристики.

Abstract:

The conditions for obtaining ceramic-based composite materials with the use of additives of refractory metal compounds are analyzed. Composite materials based on oxide ceramics for the formation of plasma coatings have been developed. Optimization of technological modes of manufacturing of agglomerated composite ceramic powders is carried out. The results of research with the development of technological recommendations for the production of composite materials based on ceramics are summarized. The structure of the developed powders creates the prerequisites for obtaining wear-resistant coatings from them, which are effective for wear in corrosion conditions. Plasma coatings from the developed materials were applied and the parameters of friction and wear of coatings from oxide ceramics powders were studied.

Key words: plasma coatings, composite materials, oxide ceramics, agglomeration method of fine charge, wear-resistant coatings, process optimization, technological characteristics.

Введение. В настоящее время существует множество узлов трения, в которых применяются износостойкие материалы – цилиндрические и шаровые подшипники, подпятники, вкладыши, направляющие, скользящие токосъемники, торцевые и боковые уплотнения, шарнирные устройства и др. Не менее разнообразны и условия их работы - со смазкой, при граничном трении, трении без смазки, в вакууме, при повышенных температурах, высоких скоростях, больших нагрузках, в воде и агрессивных средах, углекислом газе, инертных газах и пр. Эти условия работы усложняются тем, что узлы трения могут работать как при однонаправленном, так и при возвратно-поступательном движении. Перечисленные обстоятельства не позволяют создать универсальный износостойкий материал, способный работать в узлах трения различного Исходя назначения. ИЗ этого, возникает необходимость разработки различных материалов трения для конкретных заданных условий работы. Разрабатываемые новые композиционные материалы должны обладать ценными преимуществами: возможностью точного регулирования износостойких свойств за счет введения различного рода присадок взаимодействующих, так и не взаимодействующих с металлом основы) значительной экономией металлов, экономией энергозатрат, что особенно актуально в настоящее время в связи с недостатком энергетических ресурсов, а также со сведением до минимума загрязнения окружающей среды. Для характеристик керамических повышения коррозионностойких плазменных покрытий необходимо введение в состав исходных порошков оксида титана. Покрытия на основе оксида алюминия - оксида хрома - оксида титана характеризуются повышенной пластичностью, стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, низкой величиной остаточных напряжений, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры изотропностью свойств ПО сравнению композицией оксида алюминия – оксида хрома [1-5]. 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 агломераты, характеризующиеся большими значениями пористости и удельной поверхности. Это приводит к интенсификации процессов теплообмена между струей и частицами, а также к увеличению скорости частиц [6-8].

Технология получения композиционного материала. 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 несколько стадий [8]. На 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

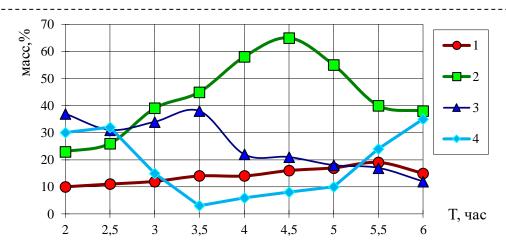


Рис. 1. Влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в продуктах обработки
1 – фракция 0-40 мкм; 2 – фракция 40-63 мкм; 3 – фракция 63-80 мкм;

4 — фракция 80-100 мкм

Fig. 1. The influence of the time of the granulation process on the content of various fractions in the processed products

1 – fraction 0-40 μm; 2 – fraction 40-63 μm; 3 – fraction 63-80 μm; 4 – fraction 80-100 μm

размол с последующим просеиванием. Порошок размером 40-63 мкм представляет собой готовый продукт, остальной порошок поступает повторную обработку. Эта фракция наиболее часто используется для напыления износостойких покрытий, узкий фракционный состав позволяет легко транспортировать порошок в струе к подложке, кроме этого фракцию 40-63 мкм позволяет получать плотные и неокисленные покрытия. Полученные после агломерирования порошки характеризуются геометрической формой развитым поверхностным рельефом частиц [9-10]. Размеры частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком соответственно находятся композиция Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂ пределах: 15%(МоS₂-Ni)-10-220мкм, 0-63мкм;

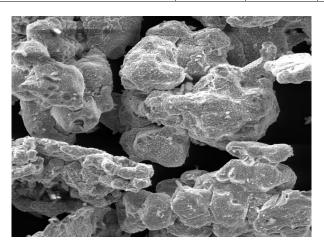
Заметное отличие размеров композиционных частиц при свободной насыпке и диспергировании ультразвуком свидетельствует о склонности порошков к образованию комков. Это связано с гигроскопичностью порошков, их сложной формой и рельефом. Склонность к образованию комков снижает «текучесть» порошковых материалов и их технологичность при газотермическом напылении улучшения покрытий. Поэтому для технологических параметров порошков была осуществлена их сфероидизация посредством введения частиц порошка в струю плазменного распылителя и распылением в среде аргона. Получали порошки оксидной керамики введением плакированной никелем твердой смазки следующего состава: композиция Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂-15% (MoS₂-Ni)-10-220мкм, 0-63мкм. Смешивание мелкодисперсных компонентов шихты проводили в баночном смесителе модели 022. Затем навески шихты помещали в барабаны гранулятора ротационного 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°. 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 часов после начала операции гранулирования отбирались пробы материала, которые после удаления связующего, спекания, дробления и рассева подвергались исследованиям. Режимы удаления связующего, спекания, дробления и опытах поддерживались рассева во всех постоянными. Установлено влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в порошке. Влияние времени процесса гранулирования на содержание различных фракций в порошке приведено на рис. 1. Для напыления отбирали фракцию 40-63 мкм. результаты Полученные показывают, наибольший выход фракции порошка размером 40-63 мкм достигается при времени гранулирования 4-4,5 часа. В таблице 1 приведены результаты измерения фракционного состава порошка Al₂O₃- Cr_2O_3 -TiO₂-15% (MoS₂ - Ni) после гранулирования по стандартной технологии [6] и по технологии, разработанной авторами [10]. Морфология частиц показана на рис. 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 Спекание материала проводили при температуре 1200°С в течение 4 часов в камерной печи СНОЛ 1,6.2,5.1/ІІ-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 рассева c 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 70 кВт (рис. 3). Степень сфероидизации определяли по форм-фактору частиц (степень несферичности, значение 1 – соответствует сфере) метолом оптической металлографии.

Максимальная степень сфероидизации соответствует мощности плазменной струи 60 кВт (рис. 3). При мощности плазменной струи менее 60 кВт частицы имеют форм-фактор 0,4-0,8. При повышении мощности плазменной струи свыше 60 КВт значение форм-фактора частиц уменьшается.

На рис. 4 показана морфология частиц Al₂O₃- Cr_2O_3 - TiO_2 -15% (MoS₂ - Ni) после сфероидизации. Анализ размеров частиц, формы и рельефа композиционных поверхности порошков осуществляли с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Препарирование порошков для исследований в СЭМ проводилось двумя способами: свободной насыпкой на предметное стекло диспергированием в ультразвуке с последующим нанесением порошка на предметное стекло. Изучение структуры частиц композиционных порошков осуществляли путем металлофизического анализа шлифов поперечного сечения. Для этого использовали микроскопы «Unimet» (Япония) и MeF-3 (Австрия). Строение разработанных порошков создает предпосылки получения ИЗ

Таблица 1. Результаты измерения фракционного состава порошка Table 1. The results of measuring the fractional composition of the powder

Способ гранулирования порошка	Процентное соотношение фракционного состава порошка после гранулирования, мкм			
	0-40	40-63	63-80	80-100
Гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 3-3,5 часов (стандартная технология)	3	55	22	30
Гранулирование при скорости вращения барабана ротационного гранулятора 40 об/мин и угле наклона 40-50° в течение 4-4,5 часов	16	68	20	6



 $Puc.\ 2.\ Mop фология частиц порошка <math>Al_2O_3$ - Cr_2O - TiO_2 -15% (MoS_2 - Ni) после гранулирования ($\times 200$) $Fig.\ 2.\ Morphology$ of powder particles Al_2O_3 - Cr_2O - TiO_2 -15% (MoS_2 - Ni) after granulation ($\times 200$)

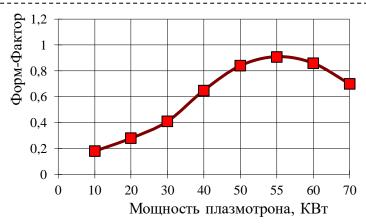
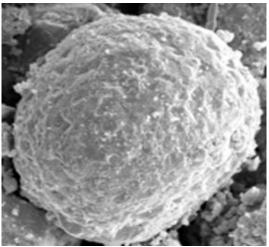


Рис.3. Зависимость изменения форм-фактора агломератов от мощности плазматрона

Fig. 3. Dependence of the agglomerate form factor change on the plasma torch power



 $Puc.\ 4.\ Mop \phi$ ология частиц Al_2O_3 - $Cr_2O\ TiO_2+15\%\ (MoS_2\ -Ni)$ после сфероидизации ($\times 500$)

Fig. 4. Morphology of Al_2O_3 - Cr_2O TiO_2 + 15% particles (MoS₂ - Ni) after spheroidization (× 500)

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.

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 A; мощность I=300-350 A; мощность I=300-350 A; мощность I=300-350 A; мощность I=300-350 A; м

0.3-0,35 мм: расход водорода 8 л/мин; расход аргона 40 л/мин; ток электрической дуги I=450-500 А; мошность электрической дуги N=40 кВт; расход порошка Кпор.=2,5 кг/ч, дистанция напыления 110 мм [3, 11, 12]. Испытания на трение и износ проводились на специальном стенде по схеме: колодочки с покрытием-азотированная (CT45). Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствии смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 часов при имитации условий работы изнашиваемых деталей двигателей внутреннего сгорания. Условия испытания (газ 1% SO₂-76% O₂-N₂; соль Na₂SO₄-3,6% $T=650C^{o}$) PbSo₄-5мг•см соответствовали составу продуктов сгорания двигателей автотракторной техники [13-15]. Данные параметров трения и износа покрытий порошков, ИЗ полученных по стандартному и разработанному способу, приведены в табл.2.

Выводы

1. Для повышения характеристик керамических коррозионностойких плазменных покрытий необходимо введение в состав исходных порошков оксида титана. Покрытия на основе оксида алюминия - оксида хрома - оксида титана характеризуются повышенной пластичностью, стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, низкой

величиной остаточных напряжений, а также обладают меньшими значениями пористости, равномерностью структуры и изотропностью свойств по сравнению с композицией оксида алюминия — оксида хрома.

- Скорость нагрева частиц оксидных материалов в плазменной струе лимитируется их теплопроводностью. Методы низкой агломерирования и применяемые при ЭТОМ связующие тозволяют получать мелкодисперсных компонентов шихты размером 1-3 мкм агломераты, характеризующиеся большими значениями пористости и удельной поверхности. Это приводит к интенсификации процессов теплообмена между струей и частицами, а также к увеличению скорости частиц.
- 3. Как видно из таблицы 2, покрытия, полученные из порошков Al_2O_3 TiO_2 -15% (MoS₂-Ni) изготовленных по разработанному способу,

Таблица 2. Данные параметров трения и износа покрытий
Table 2. Coefficient of friction and wear of coatings

Способ получения	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°)					
материала	Трение со смазкой		Сухое трение			
	Износ покр., мкм	Коэф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира,кг		
Стандартный Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -15%(MoS ₂ -Ni)	3,9	0,05	7,9	8,6		
Разработанный способ Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ - 15%(MoS ₂ -Ni)	2,8	0,03	5,3	10,1		

имеют в 1,7 раза больше износостойкость при Al_2O_3 - Cr_2O_3 - 15% (MoS₂-Ni). Таким образом трении со смазкой и в 1,5 раза – при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка,

предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Теория и практика нанесения защитных покрытий / П.А. Витязь [и др.]. Минск, 1998. 583 с.
- 2. Кроумер, Д.Э. Структуры покрытий, свойства и материалы / Д.Э. Кроумер // Справочник по технологии термического распыления / ASM International, Парк материалов. – Огайо, 2004, – С. 47-53.
- 3. Формирование газотермических покрытий: теория и практика / А.Ф. Ильющенко [и др.]. Минск: Беспринт, 2002. – 480 с.
- 4. Витязь, П.А. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, А И. Шевцов. – Минск, 2006. - 351 с.
- 5. Анализ характеристик и механизма наноразмерного TiO₂ в покрытии Al₂O₃ / X.C. Гао [и др.] // Материаловедение и производительность. -2019. -№ 12. - C. 40-48.
- 6. Способ нанесения износостойких покрытий: пат. ВУ 18088 / В.А. Оковитый, А.И. Шевцов, В.М. Асташинский, А.Ф. Пантелеенко, В.В. Оковитый. – Опубл. 30.04.2014.
- 7 Фоше, П. Параметры управления плазменным напылением / П. Фоше, Р. Этчарт-Салас, В. Рац // Технология термического напыления. -2008. -№ 17. -ℂ. 31-59.
- 8. Технология получения композиционного материала на основе многофункциональной оксидной керамики / В.А. Оковитый [и др.]. // Обработка металлов. – Новосибирск, 2015. – № 2 (67). – С. 39-45.
- 9. Достанко, А.П. Процессы плазменного нанесения покрытий: теория и практика / А.П. Достанко, А.Ф. Ильющенко, С.П. Кундас. – Минск: Армита - Маркетинг, 1999. – 436 С.
- 10. Состав для газотермического напыления износостойких покрытий: пат. ВУ 19111 / В.А. Оковитый, О.Г. Девойно, А.Ф. Пантелеенко, В.В. Оковитый. – Опубл. 30.04.2015.
- 11. Срикумар, Р.Т. Экспериментальное исследование и оптимизация параметров атмосферного плазменного напыления Al_2O_3 -40% TiO_2 на стальной подложке SS316 / Р.Т.Срикумар, Р. Венката // Материалы сегодняшнего дня: труды. -2018. - T.5, кн. 1. - C.5012-5020.
- 12. Мохаммед, Т.Б. Критический обзор наноструктурированных покрытий из Al₂O₃-TiO₂, нанесенных методом плазменного напыления (APS) / Т.Б. Мохаммед, А. Срикант, Б. Венкатешварлу // Материалы сегодняшнего дня: труды. – 2020. – Т. 22, кн. 4. – С. 1554-1562.
- 13. Войер, Дж. Трибологические характеристики термически напыленных керметных покрытий, содержащих твердые смазочные материалы / Дж. Войер, Б.Р. Марпл // Технология обработки поверхностей и покрытий. -2000. - № 127. - C. 155-166.
- 14. Износостойкость термически напыленных керамических оксидных покрытий / Γ . Болелли [и др.]. // Износ. – 2006. – № 261. – С. 1298-1315.

15. Трибологическое поведение напыленных Al_2O_3 - TiO_2 и NiCr-Cr₃C₂ покрытий в тяжелых условиях нагрузки / К. Лю [и др.] // Технология обработки поверхностей и покрытий. – 2018. – Т. 37. – С. 362-373.

REFERENCES

- 1. Theory and practice of applying protective coatings / P.A. Vityaz [et al.] Minsk, 1998. P. 583.
- 2. Crawmer, D.E. Coating structures, properties, and materials / D.E. Crawmer. // Handbook of thermal spray technology / ASM International, Materials Park. OH, 2004, P. 47-53.
- 3. The formation of thermal coatings: theory and practice / A.F. Ilyushchenko [et al.]. Minsk: Besprint, 2002. P.480.
- 4. Vityaz, P.A. Basics of application of wear-resistant, corrosion-resistant and heat-protective coatings / P.A. Vityaz, A.F. Ilyuschenko, A.I. Shevtsov. Minsk, 2006. P. 351.
- 5. Characteristics and mechanism analysis of nano-sized TiO_2 in Al_2O_3 coating / X.S. Gao [et al.] // J. Mater. Eng. -2019. -No. 12. -P. 40-48.
- 6. The method of applying wear-resistant coatings: Pat. BY 18088 / V.A. Okovity, A.I. Shevtsov, V.M. Astashinsky, A.F. Panteleenko, V.V. Okovity. Publ. 04/30/2014.
- 7. Faucher, P. Control parameters for plasma spraying / P. Faucher, R. Etchart-Salas, V. Rat // Thermal spraying technology. 2008. No 17. P. 31-59.
- 8. The technology of obtaining composite material based on multifunctional oxide ceramics / V.A. Okovity [et al.]. // Metal processing. Novosibirsk, 2015. № 2 (67). P. 39-45.
- 9. Dostanko, A.P. Plasma coating processes: theory and practice / A.P. Dostanko A.F. Ilyushchenko, S.P. Kundas. Minsk: Armita Marketing, 1999. P. 436.
- 10. Composition for thermal spraying of wear-resistant coatings: Pat. BY 19111 / V.A. Okovity, O.G. Devoino, A.F. Panteleenko, V.V. Okovity. Publ. 04/30/2015.
- 11. T. Sreekumar, R. Experimental investigation and parameter optimization of Al_2O_3 -40% TiO_2 atmospheric plasma spray coating on SS316 steel substrate / T. Sreekumar Rajesh, R. Venkata /// Materials today: proceedings. -2018. -Vol. 5, Part 1. -P. 5012-5020.
- 12. Mohammed, T.B. A Critical review on nano structured coatings for alumina-titania (Al₂O₃-TiO₂) deposited by air plasma spraying process (APS) / T.B. Mohammed, A. Srikanth, B. Venkateshwarlu // Materials today: proceedings. 2020. Vol. 22, Part 4. P. 1554-1562.
- 13. Voyer, J. Tribological characteristics of thermally sprayed cermet coatings containing solid lubricants / J. Voyer, B.R. Marple // Technology of surface treatment and coatings. 2000. No. 127. P. 155-166.
- 14. Wear behaviour of thermally sprayed ceramic oxide coatings / V. Bolelli [et al.] // Wear -2006. No 261. P. 1298-1315.
- 15. Tribological behavior of SAPS sprayed Al_2O_3 -Ti O_2 and NiCr-Cr₃C₂ coatings under severe load conditions / Q. Liu [et al.] // Surface and coatings technology. 2018. Vol. 370, P. 362-373.

Поступило в редакцию 12.08.2020 Received 12 August 2020