



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010129646/03, 15.07.2010**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.07.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **15.07.2010**(43) Дата публикации заявки: **20.01.2012** Бюл. № 2(45) Опубликовано: **10.09.2012** Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5882561 A, 16.03.1999. RU 2372167 C1, 10.11.2009. ГРИБОВСКИЙ П.О. Горячее литье керамических изделий. - М.: Госэнегроиздат, 1956, с.31. RU 2076065 C1, 27.03.1997. RU 2341839 C1, 20.12.2008. JP 2006001829 A, 05.01.2006.**

Адрес для переписки:

**614013, г.Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6,
ПГТУ, патентный отдел**

(72) Автор(ы):

**Анциферов Владимир Никитович (RU),
Новиков Роман Сергеевич (RU),
Каченюк Максим Николаевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Пермский государственный
технический университет" (RU)**

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
КАРБОСИЛИЦИДА ТИТАНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству керамических составов на основе карбосилицида титана, может быть использовано в машиностроительной и горнодобывающей промышленности, в инструментальном и ремонтном производствах для получения износостойких покрытий деталей узлов трения. Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана включает получение порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, взятых в мольном соотношении 3:1,25:0,75, механосинтез в

планетарной вакуумированной мельнице при частоте вращения барабана 320 об/мин, в прерывистом режиме, холодное прессование, термообработку в вакуумной печи при температуре 1350°C в течение 3 часов и последующий размол полученного образца в планетарной мельнице с применением титановой оснастки до получения порошка нужного размера. Технический результат изобретения - получение порошковой композиции с высоким содержанием карбосилицида титана без нежелательных примесей. 3 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010129646/03, 15.07.2010**(24) Effective date for property rights:
15.07.2010

Priority:

(22) Date of filing: **15.07.2010**(43) Application published: **20.01.2012 Bull. 2**(45) Date of publication: **10.09.2012 Bull. 25**

Mail address:

**614013, g.Perm', ul. Professora Pozdeeva, 6,
PGTU, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Antsiferov Vladimir Nikitovich (RU),
Novikov Roman Sergeevich (RU),
Kachenjuk Maksim Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Permskij gosudarstvennyj tekhnicheskij
universitet" (RU)****(54) METHOD OF PRODUCING TITANIUM CARBOSILICIDE-BASED POWDERED COMPOSITION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of producing titanium carbosilicide-based powdered composition involves preparation of a powdered mixture consisting of titanium, silicon carbide and graphite, taken in molar ratio 3:1.25:0.75, mechanical synthesis in an evacuated planetary mill at drum rotational speed of 320 rpm in intermittent mode, cold pressing, heat

treatment in a vacuum furnace at temperature 1350°C for 3 hours and subsequent grinding of the obtained sample in a planetary mill using titanium equipment to obtain powder of the required particle size.

EFFECT: obtaining a powdered composition with high content of titanium carbosilicide without undesirable impurities.

3 ex

RU 2 460 706 C2

RU 2 460 706 C2

Изобретение относится к производству порошковых керамических композиций на основе карбосилицида титана, может быть использовано в машиностроительной и горнодобывающей промышленности, в инструментальном и ремонтном производствах для получения износостойких покрытий деталей узлов трения.

Карбосилицид титана Ti_3SiC_2 обладает уникальным комплексом физико-механических свойств. За счет слоистого строения кристаллической решетки, которое позволяет охарактеризовать его как наноструктурное слоистое соединение, карбосилицид титана обладает свойством квазипластичности, что повышает его стойкость к повреждениям. Защитные покрытия из карбосилицида титана выдерживают знакопеременные нагрузки, удары и вибрации.

Известен способ получения композита, состоящего из карбосилицида титана Ti_3SiC_2 (89 мас.%), карбида титана TiC (6 мас.%) и фазы на основе железа (5 мас.%) (патент РФ №2341839, МПК H01C 7/00, 2007). Порошки ферросилиция (ФС), титана и углерода, взятые в количестве, мас. %: ФС-75 - 17, Ti - 70, C - 13, тщательно перемешивают, прессуют в форме цилиндров при небольшом давлении 5-10 атм, помещают в реактор и осуществляют поджиг реакционной смеси с помощью спирали из вольфрамовой проволоки. Синтез проводят в режиме горения в инертной атмосфере (аргоне при давлении 4-10 атм). После остывания продукт извлекают из реактора. Продукт, благодаря тому, что основу его составляет карбосилицид титана, легко измельчается до дисперсности менее 50 мкм. В дальнейшем полученный порошок смешивают с 40%-ным раствором полимерного связующего, и полученную суспензию используют для нанесения электропроводящих покрытий, обладающих высокой температурной стабильностью.

Известен способ получения карбосилицида титана (Окано и др. «Synthesis and Mechanical Properties of Ti_3SiC_2 Ceramic» 1993 г., журнал Advanced Materials'93) методом горячего прессования порошка, полученного следующим образом: смесь порошков титана, карбида титана и кремния прессуется, затем спекается при температуре 1300-1600°C в вакууме в течение 1 часа и измельчается.

Известен способ получения порошка карбосилицида титана, описанный в патенте US 005882561 «Способ производства плотных керамических изделий», МПК C04B 35/56, приоритет 16.03.1999 г. Вначале готовят смесь порошков титана Ti, карбида кремния SiC и графита в мольном отношении соответственно 1:0,33:0,33. Затем смесь порошков перемешивается в коническом смесителе в течение 2 часов и обрабатывается методом холодного прессования под давлением 180 МПа для получения бруска прямоугольной формы. Брусек помещается в вакуумную печь, где нагревается в условиях вакуума в течение одного часа при скорости нагрева 600°C/час, после чего охлаждается в печи и измельчается.

В дальнейшем порошок Ti_3SiC_2 используется для получения плотного керамического материала путем соединения с порошком $TiSi_2$ с последующим перемешиванием, холодным прессованием и термообработкой.

Наиболее близким техническим решением является способ получения композиционного материала на основе карбосилицида титана, приведенный в патенте RU 2372167 (МПК B22F 3/14, C22C 1/05, C22C 29/00, приоритет 06.11.2007 г., опубл. 20.05.2009 г.), включающий следующие стадии: приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, кремния, углерода или соединений, их содержащих; механосинтез порошковой смеси в вакуумированной планетарной мельнице при частоте вращения барабана 260-330 об/мин, предпочтительно 320 об/мин, при массовом соотношении порошковой смеси и мелющих тел 1:30, в прерывистом

режиме; горячее прессование механосинтезированной порошковой смеси при давлении прессования 10-15 МПа и выдержке в течение 0,5-3,0 ч при температуре 1350-1450°C в вакууме или атмосфере инертного газа. Мольное отношение исходных порошков титана, карбида кремния и графита составляет 3:1,25:0,75. Способ по патенту RU 2372167 позволяет получить высокоплотный композиционный материал с высоким содержанием карбосилицида титана - 90 мас.%, остальное - карбид титана.

Недостатком указанного изобретения является намол нежелательных примесей в процессе механосинтеза порошковой смеси, снижающих содержание карбосилицида титана в целевом продукте, при использовании традиционных стальных вакуумируемых кювет планетарной мельницы и стальных мелющих тел.

Технической задачей данного изобретения является получение порошковой композиции с высоким содержанием карбосилицида титана для дальнейшего напыления на детали узлов трения.

Технический результат достигается тем, что в способе получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана, включающем приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, взятых в мольном соотношении 3:1,25:0,75, механосинтез порошковой смеси в планетарной мельнице при частоте вращения барабана 260-330 об/мин в прерывистом режиме, холодное прессование, термообработку в вакууме при 1350°C в течение 3 ч с получением спеченного полупродукта, согласно техническому решению механосинтез порошковой смеси проводят титановыми мелющими телами, а размол спеченного полупродукта осуществляют в титановых вакуумируемых кюветах планетарной мельницы.

Использование титана в качестве материала кювет и мелющих тел позволяет предотвратить намол вредных примесей, например железа, хрома, ванадия и других металлов, содержащихся в традиционно применяемой стальной оснастке - стальных кюветах и стальных мелющих телах. Вредные примеси препятствуют взаимодействию между частицами титана, карбида кремния и графита и приводят как к увеличению содержания побочных продуктов реакции, например TiC, так и различных фаз, включающих Fe и другие вредные примеси, в микроструктуре спеченного продукта, соответственно, снижая выход карбосилицида титана при синтезе. Наличие этих фаз также снижает температуру разложения карбосилицида титана.

Процесс механосинтеза включает гомогенизацию, сухое измельчение и твердофазные реакции. Механосинтез порошковой смеси в высокоэнергетической планетарной мельнице позволяет получить предельную степень измельчения кристаллитов, которые после обработки находятся в высоконерасованном состоянии, что увеличивает реакционную способность компонентов порошковой смеси, поэтому процессы формирования карбосилицида титана происходят при меньших температуре и продолжительности термообработки. В процессе механосинтеза в исходной порошковой смеси образуется от 15 до 30% карбосилицида титана. Полученную механосинтезированную порошковую смесь подвергают холодному прессованию, термообработке в вакуумной печи с получением спеченного полупродукта и последующему размолу спеченного полупродукта до получения порошковой композиции с заданным размером частиц.

Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана заключается в следующем.

Исходные порошки титана, карбида кремния и графита, взятые в мольном соотношении 3:1,25:0,75 соответственно, перемешивают в смесителе со смещенной

осью вращения в течение 20 минут. Затем приготовленную порошковую смесь подвергают механосинтезу в высокоэнергетической планетарной мельнице до достижения содержания фазы карбосилицида титана в смеси порошков 15-30%.

Для исключения намола постороннего вещества в процессе механосинтеза в высокоэнергетической планетарной мельнице используют титановые мелющие тела.

Для исключения влияния оксидной атмосферы на порошковую смесь процесс механосинтеза ведут в вакуумируемых кюветах.

Разгрузку механосинтезированной порошковой смеси по окончании механосинтеза желательно проводить в атмосфере защитного газа (аргона) ввиду повышенной активности поверхности частиц порошковой смеси. Атмосфера аргона предотвращает самовозгорание механосинтезированной порошковой смеси, находящейся в высоконеравновесном состоянии. Разгрузка в атмосфере аргона позволяет осуществить постепенную пассивацию механосинтезированной порошковой смеси, после чего с ней можно работать на воздухе.

Затем проводят холодное прессование механосинтезированной порошковой смеси на гидравлическом прессе при давлении прессования 300 МПа с получением прессовки.

Термообработку прессовки производят в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И1.

Прессовку в вакуумной камере печи располагают на молибденовой подложке.

Откачивают воздух из камеры, создают давление в камере не выше 10^{-2} Па, включают нагрев. Скорость нагрева не более $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Длительность выдержки при температуре спекания $T=1350^{\circ}\text{C}$ составляет 3 часа, после чего нагрев выключают и спеченный полупродукт остывает вместе с вакуумной печью.

Полученный спеченный полупродукт - композиционный материал на основе карбосилицида титана, предварительно раскалывают в титановой пресс-форме до среднего размера частиц 3 мм, затем проводят размол частиц в высокоэнергетической планетарной мельнице. Поскольку карбосилицид титана обладает относительно высокой твердостью, то намол материала кювет и мелющих тел неизбежен. С целью исключения намола вредных примесей для размола спеченного полупродукта используют титановые кюветы и титановые мелющие тела. Во время размола порошок периодически просеивают через набор сит с соответствующими размерами ячеек для отбора порошковой композиции определенного гранулометрического состава. Порошковую композицию с частицами большей фракции отправляют на дальнейший размол.

Ниже приведены примеры практической реализации предлагаемого способа.

Примеры 2 и 3 позволяют сравнить использование стальной и титановой оснастки при осуществлении способа.

Пример 1

Исходные порошки 17,71 г титана ТПП-7 фракции менее 125 мкм, 6,18 г карбида кремния технического фракции менее 10 мкм, 1,11 г графита С-1 перемешивают в смесителе со смещенной осью вращения в течение 20 минут. Получают порошковую смесь.

Механосинтез приготовленной порошковой смеси $3\text{Ti}+1,25\text{SiC}+0,75\text{C}$ производят на планетарной мельнице САНД. Кюветы планетарной мельницы, загруженные порошковой смесью и 188 г титановых мелющих тел, устанавливают в гнезда планетарной мельницы и закрепляют их. Включают мельницу и охлаждающий вентилятор. Устанавливают рабочую скорость вращения мельницы равной 320 об/мин. На управляющем компьютере запускают программу - задают режим механосинтеза. Цикличность обработки: 20 мин - механосинтез, охлаждение - в

течение 40 минут. Общее время механосинтеза составляет 3 часа (9 циклов). После окончания процесса механосинтеза кюветы охлаждают до температуры ниже 30°C, разгрузку титановых кювет осуществляют в герметичном боксе, заполненном аргоном.

5 Затем механосинтезированную порошковую смесь подвергают холодному прессованию при давлении 300 МПа с получением прессовки.

Спекание прессовки производят в вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И1. Прессовку в вакуумной камере печи располагают на молибденовой подложке. Откачивают воздух
10 из вакуумной камеры, создают давление не выше 10^{-2} Па, включают нагрев. Скорость нагрева - не более 10°C/мин. Продолжительность выдержки при температуре $T=1350^{\circ}\text{C}$ составляет 3 ч, после чего нагрев выключают и спеченный полупродукт остывает вместе с вакуумной печью.

15 Спеченный полупродукт - композиционный материал на основе карбосилицида титана, предварительно раскалывают в титановой пресс-форме до среднего размера частиц 3 мм, затем проводят размол частиц в планетарной мельнице САНД с использованием титановых кювет и титановых мелющих тел. Во время размола получаемую порошковую композицию периодически просеивают через набор сит с
20 соответствующими размерами ячеек. Группы получаемой порошковой композиции по гранулометрическому составу: не более 40 мкм, 40-60 мкм, более 60 мкм.

Порошковую композицию фракции более 60 мкм отправляют на дальнейший размол.

25 Содержание карбосилицида титана в спеченном композиционном материале на основе карбосилицида титана и, соответственно, в полученной порошковой композиции, составляет 95 мас.%, остальное - карбид титана.

Пример 2

30 Готовят порошковую смесь из 35,43 г титана ТПП-7 фракции менее 125 мкм, 12,35 г карбида кремния технического фракции менее 10 мкм, 2,22 г порошка графита С-1 перемешиванием в смесителе со смещенной осью вращения в течение 20 мин.

Приготовленную порошковую смесь загружают в стальные кюветы планетарной мельницы САНД. Кюветы вакуумируют до остаточного давления менее 10 Па.

Подготовленные стальные кюветы устанавливают на барабан мельницы и проводят
35 механосинтез при частоте вращения барабана мельницы 280 мин^{-1} в циклическом режиме: продолжительность механосинтеза в цикле 20 мин с промежуточными охлаждениями в течение 1 ч. Суммарная продолжительность механосинтеза 3 ч (9 циклов). После окончания процесса механосинтеза кюветы охлаждают до
40 температуры ниже 30°C (продолжительность охлаждения не менее 1 ч) и помещают в герметичный бокс, который заполняют аргоном. Разгерметизацию и разгрузку стальных кювет проводят в герметичном боксе, наполненном аргоном.

После механосинтеза с использованием стальных кювет в механосинтезированной порошковой смеси на 1-3 мас.% повышается содержание железа.

45 Далее проводят холодное прессование механосинтезированной порошковой смеси при давлении прессования 300 МПа с получением прессовки.

Спекание прессовки производят в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16И1. Прессовку в вакуумной камере печи располагают на молибденовой подложке. Откачивают воздух
50 из камеры до давления не выше 10^{-2} Па, включают нагрев. Скорость нагрева - не более 10 град./мин. Продолжительность выдержки при температуре 1350°C составляет 3 ч, после чего нагрев отключают и спеченный полупродукт - композиционный материал на основе карбосилицида титана, остывает вместе с вакуумной печью.

Спеченный полупродукт раскалывают в титановой пресс-форме до среднего размера частиц 3 мм, затем проводят размол частиц в планетарной мельнице САНД с использованием стальных мелющих тел и стальных кювет. После размола порошок просеивают через сита 40 и 60 мкм. Фракцию более 60 мкм отправляют на дальнейшее
5 измельчение, целевыми являются фракции не более 40 мкм и 40-60 мкм.

Содержание карбосилицида титана в спеченном полупродукте - композиционном материале и, соответственно, в полученной порошковой композиции, составляет 80%,
10 остальное - карбид титана, также присутствуют следы железа, появляющиеся вследствие намола материала оснастки.

Пример 3

Готовят порошковую смесь следующего состава: 35,43 г титана ТПП-7 фракции менее 125 мкм, 12,35 г карбида кремния технического фракции менее 10 мкм, 2,22 г
15 порошка графита С-1 и перемешивают ее в смесителе со смещенной осью вращения в течение 20 минут. Затем подготовленную порошковую смесь и 375 г титановых мелющих тел загружают в титановые кюветы планетарной мельницы САНД, которые вакуумируют до давления менее 10 Па. Загруженные титановые кюветы
устанавливают на барабан мельницы и проводят механосинтез при частоте вращения
20 барабана мельницы 320 мин^{-1} в циклическом режиме (продолжительность механосинтеза в цикле 20 мин с промежуточными охлаждениями в течение 1 ч). Суммарная продолжительность механосинтеза 3 ч (9 циклов). После окончания процесса механосинтеза кюветы охлаждают до температуры ниже 30°C
25 (продолжительность охлаждения не менее 1 ч) и разгружают.

Затем проводят холодное прессование механосинтезированной порошковой смеси на гидравлическом прессе при давлении прессования 300 МПа с получением прессовки.

Термообработку прессовки производят в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16И1. Прессовки в вакуумной камере печи располагают на молибденовой подложке.

30 Откачивают воздух из камеры до давления не выше 10^{-2} Па, включают нагрев. Скорость нагрева - не более 10 град./мин. Длительность выдержки при температуре 1350°C составляет 2 часа, после чего нагрев отключают и спеченный полупродукт остывает вместе с вакуумной печью.

Спеченный полупродукт раскалывают в титановой пресс-форме до среднего
35 размера частиц 3 мм, затем проводят размол частиц в планетарной мельнице САНД с использованием титановых кювет и титановых мелющих тел, что предотвращает попадание нежелательных примесей на стадии размола. После размола порошок просеивают через сита 40 и 60 мкм. Фракцию более 60 мкм отправляют на дальнейшее
40 измельчение, фракции не более 40 мкм и 40-60 мкм используют либо для изготовления высокоплотных образцов, либо для нанесения защитных покрытий.

Содержание карбосилицида титана в спеченном композиционном материале и, соответственно, в полученной порошковой композиции на основе карбосилицида титана не менее 97 мас.%, остальное - карбид титана. Применение титановой оснастки
45 исключает намол вредных примесей в процессе механосинтеза порошковой смеси и размола спеченного полупродукта и позволяет получать порошковые композиции с высоким содержанием карбосилицида титана.

Таким образом, заявляемое изобретение позволяет получать порошковые
50 композиции с высоким содержанием карбосилицида титана для дальнейшего нанесения защитных покрытий.

Формула изобретения

Способ получения порошковой композиции на основе карбосилицида титана, включающий приготовление порошковой смеси, состоящей из титана, карбида кремния и графита, взятых в мольном соотношении 3:1,25:0,75, механосинтез порошковой смеси в планетарной мельнице при частоте вращения барабана 320 об/мин в прерывистом режиме с применением титановых мелющих тел, холодное прессование, термообработку в вакууме при 1350°C в течение 3 ч с получением спеченного полупродукта, размол спеченного полупродукта в планетарной мельнице с применением титановой оснастки.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50