

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 038602

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
2021.09.21

(51) Int. Cl. C04B 35/628 (2006.01)  
C23C 4/10 (2016.01)

(21) Номер заявки  
201890835

(22) Дата подачи заявки  
2013.11.01

---

(54) ТЕРМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

---

(31) 1219642.4

(56) US-A-4814128  
US-B2-7976941  
JP-A-63169371  
JP-B1-5305056

(32) 2012.11.01

(33) GB

(43) 2019.01.31

(62) 201590852; 2013.11.01

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
СЕРАМ КОАТИНГЗ АС (NO)

(72) Изобретатель:  
Эспалларгас Нурия, Мубарок Фахми  
(NO)

(74) Представитель:  
Медведев В.Н. (RU)

---

(57) Способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий (i) получение множества покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора и (ii) термическое напыление частиц, полученных на стадии (i), на подложку.

B1

038602

038602  
B1

Настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла частиц карбида кремния или бора или покрытых оксидом металла частиц нитрида кремния или бора на подложку таким образом, что получаются полезные подложки, покрытые этими керамическими материалами. Настоящее изобретение также предлагает способ изготовления этих покрытых оксидом керамических материалов, имеющих покрытия достаточной толщины, таким образом, что покрытия способны защищать ядра керамических частиц в течение операции термического напыления. Сами покрытые частицы составляют еще один аспект настоящего изобретения вместе с изделиями, покрытыми с использованием способа согласно настоящему изобретению.

#### **Уровень техники, к которой относится изобретение**

Материалы на основе карбидов и нитридов кремния и бора широко используются во многих отраслях промышленности благодаря своему превосходному сочетанию механических, термических и химических свойств. Эти карбиды и нитриды обеспечивают очень хорошие трибологические свойства и устойчивость к коррозии, и, таким образом, они обычно используются для нанесения покрытий, от которых требуется устойчивость к износу и истиранию, например, в коррозионной среде. Они являются предпочтительными по сравнению с более дорогостоящими материалами, такие как алмаз, в отношении данных свойств.

Карбид кремния, например, широко используется в качестве защитного покрытия в промышленных приложениях, таких как движущиеся детали аэрокосмических аппаратов, инструменты для обработки металлов и трубы в нефтехимическом производстве. Это превратило данные керамические материалы в привлекательную синтетическую цель для химиков-неоргаников.

Большинство покрытий, содержащих карбиды и нитриды кремния и бора, как правило, наносят на подложку, осуществляя физическое осаждение из паровой фазы (PVD) или химическое осаждение из паровой фазы (CVD). Эти способы являются дорогостоящими, расходуют много времени и ограничиваются небольшими изделиями, которые помещаются в камеру для осаждения. Для этих способов часто требуются сложные технологические условия.

Способы термического и кинетического напыления, как правило, принимаются как наиболее эффективные и экономичные способы нанесения металлических и керамических покрытий на изделия, имеющие небольшие или большие размеры. Однако эти способы не всегда оказываются подходящими для осаждения керамических карбидов или нитридов вследствие разложения или сублимации металлических и карбидных материалов при температурах, требуемых для их термического напыления. Это справедливо для случаев карбидов и нитридов кремния и бора.

Однако в литературе присутствуют описания некоторых способов термического нанесения покрытия с использованием SiC. Порошки, содержащие от 50 до 60 об.% SiC+Ni/Co, можно механически легировать, осуществляя высокоэнергетический помол. Высокоскоростной кислородно-топливный (HVOF) способ (тип способа термического напыления) можно затем использовать для изготовления покрытий SiC (см. сообщение J. Wielage et al., на Международной конференции по термическому напылению 2002 г., ред. E. Lugscheider, Дюссельдорф, Германия: DVS-ASM International, 2002, p 1047-1051). Однако в данном способе компоненты существуют как отдельные фазы в составе смеси. Здесь отсутствует способ покрытия частиц.

В качестве альтернативы порошки, содержащие 67 мас.% SiC+21,2 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11,8 мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, можно смешивать, агломерировать и спекать. Данную смесь можно термически напылять, используя детонационную пушку, атмосферное плазменное напыление или высокоскоростной кислородно-топливный способ (HVOF) для изготовления покрытий SiC (см. международную патентную заявку № 03/004718). Данный способ включает смешивание этих материалов, измельчение, распылительное высушивание для образования агломерированных частиц и последующее спекание в инертной атмосфере. Полученные частицы можно затем подвергать термическому напылению. Следует отметить, что в этом способе оксид металла и керамический компонент образуют отдельные фазы. В данном способе покрытие оказывается возможным.

Более ограниченный способ включает смесь, содержащую приблизительно 60 мас.% SiC+40 мас.% боридного связующего материала, в качестве которого выбирается борид циркония (ZrB<sub>2</sub>), борид титана (TiB<sub>2</sub>) или борид гафния (HfB<sub>2</sub>), изготовленную посредством распылительного высушивания (патентная заявка США № 20040258916). Данный способ следует осуществлять при отсутствии кислорода, и, таким образом, он не является практичным в промышленном масштабе.

Основные проблемы, которые следует решать при изготовлении покрытия SiC, представляют собой его сублимация (приблизительно при 2500°C) и его разложение (также приблизительно при 2500°C). Эти температуры воздействуют на частицы в течение термического напыления. Чтобы изготовить подходящие частицы SiC и другие керамические материалы, необходимо также спекать керамические материалы, и при этом также возникают проблемы. Обеспечение однородного распределения спекающей добавки представляет собой основное условие последующего получения хорошего зернистого продукта, и это оказывается затруднительным.

Авторы настоящего изобретения стремятся предотвратить проблемы разложения и сублимации керамического материала посредством инкапсулирования керамического материала в имеющем относи-

тельно большую толщину оксидном покрытии.

Считается, что известны покрытые оксидом металла керамические частицы. Патент США № 5098740 описывает способ нанесения на керамические частицы, такие как SiC или нитрид кремния, покрытия гидроксида металла или оксида металла. Однако покрытия, описанные в патенте США № 5098740, предназначаются исключительно для обеспечения однородного распределения спекающих добавок. Идея заключается в том, чтобы вводить спекающие добавки посредством покрытия, используя минимально возможное содержание добавок. Не считается, что покрытия, описанные в патенте США № 5098740, имеют достаточную толщину, чтобы защищать составляющую ядро частицу в течение термического напыления.

Авторы настоящего изобретения выяснили, что имеющие оксидное покрытие керамические частицы представляют собой основное условие, обеспечивающее термическое напыление. Авторы настоящего изобретения разработали способ изготовления покрытых оксидом металла керамических частиц и показали, что можно осуществлять их термическое напыление без разложения или сублимации составляющей ядро керамической частицы. Таким образом, способ согласно настоящему изобретению открывает путь к относительно дешевому типу нанесения покрытий SiC на широкое разнообразие подложек.

Следующая задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить способ нанесения покрытий карбида или нитрида кремния или бора на подложку с использованием устройства для термического напыления.

Основной аспект в изготовлении покрытых оксидом металла керамических материалов представляет собой образование имеющей неоксидное покрытие промежуточной частицы, покрытие которой превращается в оксид посредством прокаливания и спекания. Основу настоящего изобретения составляет, помимо прочего, образование промежуточного покрытия, содержащего предпочтительно гидроксид металла или карбонат металла или смесь гидроксида металла и карбоната металла. Сами эти вещества предпочтительно образуются из другой соли, такой как нитрат.

#### **Сущность изобретения**

Согласно одному аспекту настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий:

(I) получение множества покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) термическое напыление частиц, полученных на стадии (I), на подложку.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий:

(I) получение множества покрытых солью металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, таких как покрытые гидроксидом металла и/или карбонатом металла частицы;

(II) прокаливание и спекание частиц, полученных на стадии (I), таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(III) термическое напыление частиц, полученных на стадии (II), на подложку.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий:

(I) получение множества покрытых гидроксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) прокаливание частиц, полученных на стадии (I), таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(III) термическое напыление частиц, полученных на стадии (II), на подложку.

Согласно следующему аспекту, настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий:

(I) получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) объединение частиц, полученных на стадии (I), по меньшей мере с одной солью металла, например с двумя солями металла, в присутствии слабой кислоты или слабого основания таким образом, что образуется покрытие соли металла на вышеупомянутых частицах;

(III) высушивание, такое как распылительное высушивание, частиц, полученных на стадии (II);

(IV) прокаливание и спекание частиц, полученных на стадии (III), таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(V) термическое напыление частиц, полученных на стадии (IV), на подложку.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает способ термического напыления покрытых оксидом металла керамических частиц на подложку, включающий:

(I) получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) объединение частиц, полученных на стадии (I), по меньшей мере с одной солью металла в присутствии слабого основания таким образом, что образуется покрытие гидроксида металла на вышеупомянутых частицах;

(III) высушивание, такое как распылительное высушивание, частиц, полученных на стадии (II);

(IV) прокаливание частицы на стадии (III) таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(V) термическое напыление частиц, полученных на стадии (IV), на подложку.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает способ изготовления покрытых оксидом металла керамических частиц, включающий:

(I) получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) объединение частиц, полученных на стадии (I), по меньшей мере с одной солью металла в присутствии слабой кислоты или слабого основания таким образом, что образуется покрытие соли металла на вышеупомянутых частицах;

(III) высушивание, такое как распылительное высушивание, частиц, полученных на стадии (II); и

(IV) прокаливание и спекание частиц на стадии (III) таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает способ изготовления покрытых оксидом металла керамических частиц, включающий:

(I) получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) объединение частиц, полученных на стадии (I), по меньшей мере с одной солью металла в присутствии слабого основания таким образом, что образуется покрытие гидроксида металла на вышеупомянутых частицах;

(III) высушивание, такое как распылительное высушивание, частиц, полученных на стадии (II); и

(IV) прокаливание частицы на стадии (III) таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает изделие, на которое нанесено покрытие описанным выше способом термического напыления.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает использование покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора для термического напыления на подложку.

Согласно следующему аспекту настоящее изобретение предлагает покрытые оксидом металла частицы карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, в которых количество оксида металла составляет по меньшей мере 10 мас.%, в том числе по меньшей мере 20 мас.%. Верхнее предельное содержание оксида металла может составлять 40 мас.%, в том числе до 35 мас.%, в частности до 30 мас.%, по отношению к суммарной массе частиц, таких как частицы, изготовленные способами, описанными выше в настоящем документе.

В идеальном варианте настоящее изобретение предлагает способ изготовления покрытых оксидом металла керамических частиц, включающий:

(I) получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора;

(II) объединение частиц, полученных на стадии (I), с нитратами по меньшей мере двух металлов в присутствии слабой кислоты или слабого основания;

(III) высушивание, такое как распылительное высушивание, частиц, полученных на стадии (II); и

(IV) прокаливание и спекание частиц на стадии (III) таким образом, что образуется множество покрытых оксидом металла частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора.

#### **Определения**

Термин "термическое напыление" используется в настоящем документе для описания напыления, в котором используется способ термического напыления посредством горения, способ термического напыления посредством детонации (такой как высокочастотная импульсная детонация) или электрический/плазменный способ термического напыления. Эти способы не являются новыми, и они знакомы специалистам в данной области техники.

Термин "слабое основание" или "слабая кислота" используется, когда присутствует химическое основание или кислота, которые не полностью ионизируются в водном растворе. Соль металла представляет собой ионное соединение, содержащее катион по меньшей мере одного металла и по меньшей мере один анион. Этот анион может быть органическим или неорганическим, предпочтительно неорганическим.

Гидроксид металла согласно настоящему изобретению представляет собой соединение, содержащее катионы металла и анионы OH<sup>-</sup>. В нем могут также содержаться и другие анионы. Таким образом, такое соединение, как бемит (AlOOH), в настоящем документе рассматривается в качестве гидроксида.

Карбонат металла согласно настоящему изобретению представляет собой соединение, содержащее

катионы металла и анионы  $\text{CO}_3^{2-}$ . В нем могут также содержаться и другие анионы.

### Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение предлагает частицы карбида кремния ( $\text{SiC}$ ), карбида бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ), нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и нитрида бора ( $\text{BN}$ ), покрытые оксидом металла, что обеспечивает их нанесение на подложку посредством термического напыления без сублимации или разложения керамического ядра. Хотя настоящее изобретение, как правило, описывается в данном документе со ссылкой на термин "керамические частицы", оно рассматривается как означающий  $\text{SiC}$ , нитрид кремния, нитрид бора или карбид бора. Использование  $\text{Si}$  в керамических материалах и, наиболее конкретно, использование  $\text{SiC}$  представляют собой наиболее предпочтительный вариант.

Наносимое покрытие оксида металла имеет достаточную толщину, чтобы обеспечивать термическое напыление частиц посредством защиты ядра, но, разумеется, оксидное покрытие будет также действовать в качестве спекающей добавки в течение процесса спекания. Покрытие оксида металла будет обеспечивать матричную фазу и действовать в качестве смачивающего вещества, которое плавится в течение процесса напыления. Расплавленный оксид соединяет частицы  $\text{SiC}$  друг с другом, а также с подложкой. Он также создает высокую силу сцепления между частицами.

Способ согласно настоящему изобретению начинается с частиц керамического материала, такого как  $\text{SiC}$ . Размер частиц, как правило, составляет приблизительно от 50 нм до 5 мкм, в том числе в данном случае от 200 нм до 5 мкм и предпочтительно от 400 до 3500 нм. При этом частицы предпочтительно не являются агломерированными. Частицы предпочтительно являются сыпучими и, таким образом, присутствуют в форме порошка или в форме устойчивой суспензии. Эти частицы хорошо известны, и их можно приобрести на открытом рынке химических реагентов. Однако эти частицы являются непригодными для непосредственного термического напыления, поскольку они разлагаются и сублимируются при температурах, которые воздействуют на частицы в течение процесса напыления. Даже спеченный  $\text{SiC}$ , как правило, является непригодным для термического напыления.

Авторы настоящего изобретения выяснили, что для этой проблемы существует решение, заключающееся в нанесении на частицы оксидного покрытия достаточной толщины. Это покрытие должно быть способным предотвращать разложение или сублимацию керамических частиц в течение термического напыления. Таким образом, покрытие не просто присутствует в качестве гомогенной спекающей добавки, хотя оно также выполняет и эту функцию, и, следовательно, исключается необходимость присутствия каких-либо дополнительных спекающих добавок.

Как правило, считается, что для обеспечения нанесения покрытия достаточной толщины на керамические частицы оно должно составлять по меньшей мере 5 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 10 мас.%, в частности по меньшей мере 20 мас.%, в частности по меньшей мере 30 мас.% присутствующего покрытия на покрытой частице. Рекомендуются значения, составляющие от 5 до 40 мас.%, в том числе от 7,5 до 35 мас.%, в частности от 10 до 30 мас.%. Разумеется, требуемая толщина покрытия может зависеть от используемых условий термического напыления.

Для нанесения оксидного покрытия на керамические частицы авторы настоящего изобретения выяснили, что эта цель может быть достигнута посредством прокаливания и спекания покрытия предшественника. В идеальном варианте покрытие предшественника образуется посредством осаждения по меньшей мере одной соли металла на подложку из керамических частиц, посредством осаждения золя, по меньшей мере одной соли металла на керамические частицы или посредством распылительного высушивания смеси, содержащей по меньшей мере одну соль металла и керамические частицы. В идеальном варианте всегда присутствуют две или более соли металлов, однако оказывается возможным использование одной соли. В случае нитрида бора, например, пригодные для использования частицы можно изготавливать, используя  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{MgO}$  в качестве оксидного покрытия, таким образом, что может быть использован только один предшественник соли металла. В случае карбида бора можно использовать только  $\text{Al}_2\text{O}_3$  таким образом, что снова необходимо использовать только одну соль металла.

Таким образом, в целях нанесения оксидного покрытия на керамические частицы авторы настоящего изобретения выяснили, что это можно осуществлять в течение прокаливания неоксидного покрытия. Таким образом, используемая соль металла предпочтительно не представляет собой оксид. В частности, авторы настоящего изобретения наносили на частицы содержащее гидроксид или карбонат (или, в идеальном варианте, смесь гидроксида и карбоната) покрытие предшественника. Когда покрытие предшественника прокаливается в присутствии кислорода, оно превращается в оксидное покрытие.

Авторы настоящего изобретения также выяснили, что существуют разнообразные способы нанесения содержащего гидроксид и/или карбонат металла покрытия или содержащего другую соль покрытия на керамические частицы. Это можно осуществлять посредством соосаждения предшественника соли металла на частицы посредством осаждения золя соли металла на керамические частицы или посредством распылительного высушивания соответствующей смеси.

Таким образом, оказывается предпочтительным, если с керамическими частицами вступает в контакт от 5 до 50 мас.%, предпочтительно от 7,5 до 40 мас.%, в том числе от 10 до 35 мас.%, в частности от 11 до 30 мас.% соли (солей) металла или золя соли металла. Согласно некоторым вариантам осуществления необходимо присутствие более чем 10 мас.% соли (солей) металла или золя соли металла. Таким об-

разом, если масса керамических частиц (твердых частиц в любой несущей среде) составляет 1 г, то масса соли металла (40 мас.%) составляет 400 мг.

Металл в соли или солях, используемых согласно настоящему изобретению, может представлять собой любой щелочноземельный металл, переходный металл или Al. Предпочтительно металл представляет собой Al, Mg или переходный металл первого или второго ряда, такой как Y, Zr или Ti. Использование Al и Y является особенно предпочтительным.

Противоион предпочтительно не представляет собой оксид, но предпочтительный противоион может превращаться в гидроксид или карбонат (если это необходимо), а затем в оксид в течение процесса согласно настоящему изобретению. Таким образом, предпочтительные противоионы представляют собой нитраты, галогениды, сульфаты, сульфиды и нитриты. Гидроксид или карбонат можно также использовать непосредственно.

Использование нитратов является особенно предпочтительным.

Чтобы успешно осуществлять операцию нанесения покрытия, соль предпочтительно представляет собой соль, которая осаждается на керамических частицах в форме гидроксида или карбоната в течение процесса нанесения покрытия или, по меньшей мере, превращается в такой гидроксид или карбонат в течение процесса нанесения покрытия. Присутствие содержащего гидроксидный или карбонатный предшественник покрытия представляет собой основное условие последующего образования оксидного покрытия.

Согласно еще более предпочтительному варианту осуществления оказывается предпочтительным, если смесь солей металлов используется в качестве предшественника оксидного покрытия. В частности, использование двух различных солей является предпочтительным. В том случае, когда используются две соли, оказывается предпочтительным, если присутствуют ионы различных металлов. Кроме того, оказывается предпочтительным, если два противоиона являются одинаковыми. Таким образом, использование нитратов двух различных металлов является особенно предпочтительным.

Соль (соли) рассматриваемого металла предпочтительно являются растворимыми в растворителе, используемом в течение данного процесса, в частности являются растворимыми в воде.

Особенно предпочтительные соли металлов для использования согласно настоящему изобретению представляют собой  $Al(NO_3)_3$  (образует  $Al_2O_3$ ),  $Y(NO_3)_3$  (образует  $Y_2O_3$ ),  $Mg(NO_3)_2$  (образует MgO при прокаливании). В частности, соли могут представлять собой гидраты. Предпочтительные соли представляют собой  $Al(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ;  $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$ ;  $AlCl_3 \cdot nH_2O$ ;  $YCl_3 \cdot nH_2O$ ;  $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ .

В идеальном варианте, когда присутствуют две соли металлов, сочетание солей металлов после прокаливании образуют эвтектическую смесь оксидов металлов. Следовательно, количество солей металлов, добавляемых в керамический материал, точно дозируют таким образом, что образуется эвтектическая система. Эвтектическая система представляет собой смесь химических соединений или элементов, которая имеет постоянный химический состав и затвердевает при меньшей температуре, чем любой другой состав, который образуют такие же ингредиенты. Специалисту в данной области техники известны определенные сочетания солей металлов, которые образуют эвтектические смеси. Например, когда используются в определенных пропорциях нитрат алюминия и нитрат иттрия, после прокаливании они образуют эвтектический иттрий-алюминиевый гранат ( $YAG$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ).

Согласно первому варианту осуществления предшественники оксидов металлов наносятся на керамические частицы посредством соосаждения. Соосаждение соли (солей) металлов в качестве предшественников можно осуществлять, смешивая керамические частицы и осаждающее соединение (соединения) в водной суспензии, например, при содержании, составляющем от 3 до 10 мас.% и предпочтительно приблизительно 5 мас.% твердых веществ. Суспензию можно перемешивать для разрушения любых агломератов и гомогенизации и диспергирования керамических частиц.

Смешанную суспензию можно затем нагревать при температуре, составляющей от 50 до 100°C и предпочтительно приблизительно 90°C, чтобы способствовать процессу осаждения. Составляющие эвтектический раствор соли металла (металлов) можно вводить в смешанную суспензию в любой последовательности. Однако предпочтительным оказывается способ обратного титрования, согласно которому составляющие эвтектику соли добавляются в регулируемой последовательности. Использование осаждающего соединения оказывается предпочтительным для обеспечения активации осаждения гидроксидов или карбонатов, которые в идеальном варианте образуют покрытие на частицах карбида кремния в течение данного процесса.

В качестве альтернативы соли металлов, осаждающее соединение и частицы можно объединять и подвергать распылительному высушиванию в целях нанесения покрытия на частицы, в частности, в тех случаях, когда слабая кислота используется в качестве осаждающего соединения. Распылительное высушивание может производить более сферические частицы и, следовательно, обеспечивать улучшенную текучесть.

Таким образом, условие успешной операции нанесения покрытия представляет собой присутствующее "осаждающее соединение", которое обеспечивает осаждение солей металлов на керамические частицы. Это соединение представляет собой слабую кислоту или слабое основание. Осаждающее со-

единение может присутствовать в молярном количестве, составляющем приблизительно от 1 до 30-кратного, предпочтительно от 3 до 30-кратного, в том числе от 5 до 30-кратного, предпочтительно от 6 до 20-кратного, в частности от 5 до 10-кратного, в том числе от 8 до 10-кратного по отношению к присутствующему молярному количеству соли (солей) металла.

В том случае, когда используется слабая кислота, молярное соотношение осаждающего соединения к суммарному количеству катионов металлов составляет предпочтительно от 1 до 3. Если используется слабое основание, идеальное молярное соотношение осаждающего соединения к суммарному количеству катионов металлов составляет от 6 до 8.

Согласно некоторым вариантам осуществления предпочтительным является, когда присутствующее количество осаждающего соединения является таким, что смесь является основной и ее значение pH составляет, например, от 9 до 11. В идеальном варианте в течение процесса нанесения покрытия значение pH суспензии составляет 9 или более, когда слабое основание используется в качестве осаждающего соединения. Когда присутствует слабая кислота, можно использовать кислые значения pH, составляющие от 1 до 2.

Представляющие интерес осаждающие соединения являются слабыми кислотами, такими как HF, алкановые кислоты (уксусная кислота, муравьиная кислота) и другие органические кислоты, такие как лимонная кислота. Использование лимонной кислоты является особенно предпочтительным. В качестве альтернативы предпочтительные соединения представляют собой слабые основания, такие как гидроксид аммония, алкиламины, но особенно предпочтительными являются мочевины, раствор аммиака и гидрокарбонаты, такие как гидрокарбонат аммония. В идеальном варианте осаждающее соединение является растворимым в воде. Использование мочевины или гидрокарбоната аммония оказывается особенно предпочтительным.

Когда частицы подвергаются распылительному высушиванию, оказывается предпочтительным, что осаждающее соединение представляет собой слабую кислоту, такую как лимонная кислота, поскольку при этом получают наилучшие конечные агломерированные порошки SiC по сравнению со случаями, в которых используется слабое основание.

Согласно следующему варианту осуществления покрытие оксида металла изготавливают посредством осаждения золя соли металла, такого как золь гидроксида. Керамические частицы смешиваются с золем соли металла и образуется смешанная суспензия, такая как суспензия, в которой суммарное содержание твердых веществ составляет от 3 до 20 мас.%, в том числе от 3 до 10 мас.% керамических частиц, например приблизительно 5 или 10 мас.% керамических частиц. Предпочтительный растворитель представляет собой воду. Здесь также можно использовать перемешивание, чтобы гомогенизировать суспензию. Осаждающее соединение затем добавляется в регулируемом режиме, предпочтительно с использованием титрования, чтобы способствовать осаждению слоя золя соли металла на керамические частицы. Нагревание смешанной суспензии и регулирование pH составляют часть способа, которая определяет успешное осаждение золя соли металла. Оказывается предпочтительным нагревание суспензии при температуре, составляющей от 50 до 100°C и предпочтительно приблизительно 90°C, чтобы содействовать процессу. Значение pH можно поддерживать на уровнях ниже 2, если используется слабая кислота, или 9 или более, в том числе от 9 до 11, если используется слабое основание.

Предпочтительные предшественники содержащих металлы золь представляют собой неорганические соли металлов или органические соединения металлов, такие как алкоксиды металлов, бемит  $\text{AlO}(\text{OH})$  или гидрокарбонат иттрия  $\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3$ .

Количество осадка представляет собой функцию добавляемого количества соли металла или золя соли металла согласно вычислению молярного соотношения и массовой процентной доли. При увеличении содержания соли (солей) в системе образуется покрытие большей толщины.

Данный способ можно осуществлять при комнатной температуре. Однако температура активации осаждающего соединения составляет предпочтительно от 50 до 100°C. Для гидрокарбоната аммония предпочтительной является температура, составляющая приблизительно 50°C. Для мочевины и лимонной кислоты предпочтительной является температура, составляющая приблизительно 90°C. Кроме того, давление может быть атмосферным.

Однако может оказаться необходимым использование диспергирующего вещества в смешанной суспензии, чтобы диспергировать керамические частицы и предотвратить агломерацию в присутствии осаждающего соединения и в процессе добавления соли (солей) металла. Можно использовать традиционные диспергирующие вещества, такие как вещества, продаваемые под товарными наименованиями Dolapix A-88 или Dolapix CE-64. Таким образом, диспергирующее вещество представляет собой неакционноспособное вещество типа поверхностно-активного вещества.

Не намереваясь ограничиваться теорией, авторы настоящего изобретения считают, что осаждающее соединение заставляет исходные соли металлов, такие как нитраты, вступать в реакцию, превращаясь, например, в соответствующие гидроксиды и карбонатные соли. Именно эти соли могут осаждаться на поверхности керамических частиц и затем превращаться в оксид в процессе прокаливании.

Таким образом, данный способ обеспечивает нанесение покрытия, такого как гидроксидное или

карбонатное покрытие, на керамические частицы. Поскольку соль (соли) металла предпочтительно являются растворимыми в воде, считается, что в суспензии будут отсутствовать частицы свободных солей металлов. Кроме того, оказывается также предпочтительным, если осаждающее соединение является растворимым в воде. Таким образом, должны отсутствовать частицы, образующиеся из соли металла или осаждающего соединения.

Согласно одному варианту осуществления, золь соединения металла, такого как бемит  $\text{AlO}(\text{OH})$ , используется в процессах осаждения или образуется в течение процесса осаждения. Соответственно, частицы, такие как частицы карбида кремния, смешиваются с предшественником золя соединения металла. Осаждающее соединение затем добавляется в процессе титрования в идеальном варианте, до тех пор, пока значение pH суспензии не оказывается в интервале от 9 до 11.

Согласно наиболее предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения в данном способе используется смесь  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ . Молярное соотношение этих солей металлов может составлять 5:3, поскольку оно соответствует эвтектической системе, при прокаливании и спекании которой образуется иттрий-алюминиевый гранат (YAG).

После нанесения покрытия частицы можно отфильтровать от остальной массы суспензии, а затем частицы высушивают, предпочтительно осуществляя распылительное высушивание с использованием традиционных способов лиофилизации. Покрытые частицы, которые образуются на данной технологической стадии, как правило, превращаются в агломераты, и размеры этих частиц могут составлять 10 мкм или более, в том числе 15 мкм или более, например от 20 до 50 мкм.

В том случае, когда используется гидрокарбонатное осаждающее соединение, оказывается предпочтительным, если частицы подвергаются распылительному высушиванию, хотя и традиционное высушивание в печи также является возможным. Однако, если мочевины используется в качестве осаждающего соединения, покрытые частицы предпочтительно высушивают в печи перед последующей обработкой (такой как прокаливание, спекание, просеивание и т.д.).

В способе соосаждения с использованием гидрокарбоната аммония (АНС) распылительное высушивание можно осуществлять непосредственно после процесса титрования без фильтрования. Однако, когда мочевины используется в качестве осаждающего соединения, оказывается предпочтительным, если осуществляется фильтрование и в фильтрат добавляется свежая дистиллированная вода, а также необязательно добавляются поливиниловый спирт (PVA) и полиэтиленгликоль (PEG). Содержание твердых веществ можно увеличивать до уровня от 20 до 40 мас.%, чтобы сократить расходы на высушивание.

Покрытые частицы затем подвергаются прокаливанию. Прокаливание можно осуществлять при традиционных температурах с использованием традиционных технологий. Предпочтительной является температура, составляющая от 400 до 800°C, в том числе от 500 до 600°C. Кроме того, является возможной температура, составляющая от 800 до 1200°C, в том числе от 900 до 1000°C, но она является менее предпочтительной. Данный процесс осуществляется в присутствии воздуха, чтобы обеспечивалось окисление гидроксида и образование оксидного покрытия. После прокаливания частицы можно подвергать спеканию. Спекание покрытых оксидом частиц SiC предпочтительно осуществляется в печи в атмосфере аргона при температуре, составляющей вплоть до 2000°C, в том числе вплоть до 1750°C. В идеальном варианте спекание осуществляется при температуре, составляющей от 1000 до 2000°C, в том числе от 1300 до 1800°C.

После завершения процессов прокаливания и спекания размеры частиц снова составляют приблизительно от 20 до 100 мкм.

Поскольку количество соли (солей) металла, добавляемое для нанесения покрытия, является относительно большим, это означает, что толщина покрытия и, следовательно, также толщина оксидного покрытия является больше, чем толщина покрытия, которое могло бы образоваться, если бы, например, покрытие наносилось просто как спекающая добавка. Присутствие толстого покрытия означает, что оксидное покрытие способно предотвращать разрушение керамических частиц в процессе термического напыления. Вместо того, чтобы разлагаться или сублимироваться, керамические частицы могут успешно подвергаться термическому напылению.

Таким образом, рекомендуется, чтобы покрытые оксидом металла керамические частицы согласно настоящему изобретению содержали по меньшей мере 5 мас.%, в том числе по меньшей мере 10 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 20 мас.% оксидного покрытия. Оксидное покрытие в идеальном варианте составляет от 11 до 40 мас.% или от 10 до 30 мас.% суммарной массы покрытых керамических частиц. Массовую процентную долю покрытия на частицах SiC можно количественно определять на основании рентгеновской дифрактограммы с использованием метода Ритвельда (Rietveld).

Толщина зернистого оксидного покрытия на керамических частицах может предпочтительно составлять от 50 до 200 нм. Разумеется, наблюдается, как правило, что на более крупных частицах присутствует покрытие большей толщины.

Авторы настоящего изобретения предусматривают, что покрытие должно представлять собой сплошное покрытие поверхности керамической частицы. Любое нарушение покрытия может представлять собой потенциальную угрозу разрушения. Таким образом, данное покрытие может считаться непре-

рывным. Считается, что, даже если существует возможность разрушения оксидного покрытия, в том числе в течение процесса производства или процесса термического напыления, все же может быть достигнут желательный результат. В течение процесса термического напыления оксидное покрытие плавится. Таким образом, оксидное покрытие может покрывать любые разрывы в покрытии, при этом соединяя друг с другом слои материала напыленного покрытия.

Следует понимать, что перед распылительным высушиванием или перед прокаливанием и спеканием можно вводить некоторые связующие вещества (добавки), которые известны в технике, чтобы обеспечивать успешные процессы высушивания. Поливиниловый спирт (PVA) можно добавлять, чтобы способствовать агломерации и получению порошка, содержащего частицы круглой формы. Полиэтиленгликоль (PEG) можно добавлять, чтобы увеличивать текучесть суспензии и предотвращать закупоривание сопла для распылительного высушивания, а также обеспечивать легкость перемещения лиофилизированного порошка и т.д.

Способ согласно настоящему изобретению приводит к образованию агломерированных и спеченных керамических порошков, содержащих, помимо прочего, покрытие из иттрий-алюминиевого граната на каждой керамической частице.

После просеивания (и перед термическим напылением) порошок, имеющий размер частиц от 20 до 45 мкм, можно предпочтительно использовать в качестве исходного материала для технологий высокочастотной импульсной детонации или высокоскоростного кислородно-топливного термического напыления. Порошки, содержащие более крупные частицы с размерами от 45 до 90 мкм, можно использовать для атмосферного плазменного напыления.

Термическое напыление.

Частицы, образующиеся после прокаливания, можно затем подвергать термическому напылению на подложку. Можно использовать разнообразные технологии термического напыления, такие как технологии на основе горения (например, пламенное напыление или HVOF), детонационное напыление (детонационная пушка или высокочастотная детонационная пушка) или электрическое/плазменное напыление (атмосферное плазменное напыление, электродуговое напыление, плазменное напыление при низком давлении или вакуумное плазменное напыление). Предпочтительные технологии напыления представляют собой высокочастотное детонационное напыление, высокоскоростное кислородно-топливное напыление (HVOF) или атмосферное плазменное напыление. Как отмечено выше, эти технологии являются хорошо известными, и их полного изложения не требуется в настоящем документе.

Использование детонационной пушки является предпочтительным и подробно разъясняется в патенте США № 6745951. Детонационная пушка для термического напыления включает камеру сгорания и барабан, имеющий выпуск для топлива и окислителя. Кроме того, используют одну или несколько свечей зажигания для детонации смеси топлива и окислителя и один или несколько инжекторов для введения продукта в барабан.

Для высокоскоростного кислородно-топливного напыления используют смесь газообразного или жидкого топлива и кислорода, которая поступает в камеру сгорания, где эта смесь загорается и непрерывно сгорает. Получаемый в результате горячий газ при давлении, близком к 1 МПа, выходит через сопло Лавала (de Laval) и проходит через прямую секцию. Скорость струи на выходе из барабана превышает 1000 м/с, т.е. является сверхзвуковой. Исходный материал вводится в газовый поток, который ускоряет порошок вплоть до 800 м/с. Поток горячего газа и порошка направляется к поверхности, на которую наносится покрытие. Порошок частично плавится в потоке и осаждается на подложку.

В процессах плазменного напыления подлежащий нанесению материал вводится в плазменную струю, которая выходит из плазмотрона. В этой струе, где температура составляет приблизительно 10000 К, материал плавится и направляется на подложку. Здесь расплавленные капли уплощаются, быстро затвердевают и образуют покрытие.

Подложка, на которую термически напыляются покрытые частицы, не ограничивается каким-либо типом, и, таким образом, она может представлять собой любую подложку, вызывающую интерес специалиста в данной области техники. Авторы настоящего изобретения особенно интересуются напылением частиц на механические рабочие детали крупных промышленных установок, таких как ветровые турбины.

Таким образом, подложка предпочтительно представляет собой подложку, изготовленную из металла, такого как сталь и соответствующие сплавы, алюминий и его сплавы, а также другие металлы, или полимерную подложку.

Толщина покрытия на подложке может изменяться в зависимости от параметров термического напыления. Возможной является толщина, составляющая от 10 до 500 мкм и предпочтительно от 100 до 200 мкм.

Покрытия, нанесенные на подложку, имеют превосходные свойства устойчивости к износу и коррозии. Как правило, при напылении образуются шероховатые покрытия ( $R_a=4,2$  мкм). Для улучшения эксплуатационных характеристик в условиях износа может оказаться необходимым шлифование поверхности напыленного покрытия до тех пор, пока эта поверхность не станет очень гладкой ( $R_a=0,1$  мкм).

Чтобы максимально увеличить эффективность способа термического напыления, может оказаться

необходимой подготовка поверхности подложки для нанесения покрытия. Поверхность подложки должна быть чистой. Ее можно также подвергать пескоструйной или аналогичной обработке для создания шероховатой поверхности, которая способствует адгезии покрытия в процессе термического напыления.

Далее настоящее изобретение будет подробно описано со ссылкой на следующие неограничительные примеры и чертежи.

#### Краткое описание чертежей

Фиг. 1 представляет частицу согласно настоящему изобретению, содержащую карбид кремния и металлооксидное покрытие с содержанием 30 мас.% YAG.

Фиг. 2 представляет рентгеновские дифрактограммы порошков после процесса предварительного прокаливания при 500°C и процесса спекания при 1750°C в отношении массового содержания фазы YAG, составляющего 30 мас.%.

Фиг. 3 представляет полученную сканирующим электронным микроскопом фотографию поперечного сечения покрытия из напыленного порошка согласно настоящему изобретению в качестве иллюстрации природы покрытия. Следует отметить, что верхний слой на этих электронных микрофотографиях представляет собой простой эпоксидный слой, нанесенный для получения изображений.

Фиг. 4 представляет увеличенное изображение напыленного порошка согласно настоящему изобретению в качестве иллюстрации природы покрытия.

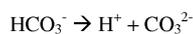
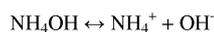
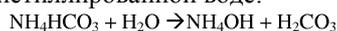
Фиг. 5 представляет спеченный и агломерированный порошок SiC, подходящий для высокочастотной импульсной детонации (HFPD) и имеющий размер частиц от 24 до 45 мкм.

#### Примеры

Пример 1. Карбид кремния, покрытый оксидом из соли.

Данный пример основан на следующих предполагаемых реакциях с гидрокарбонатом аммония (АНС).

1. Начальный гидролиз АНС в дистиллированной воде:

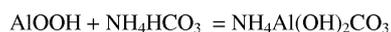
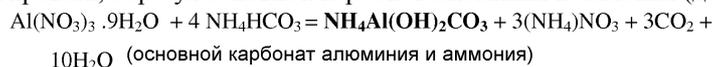


2. Реакция нитрата алюминия:



(бемит или гидроксид алюминия)

Если суспензия подвергается старению в течение нескольких часов при комнатной температуре, гидроксид может реагировать, образуя основной карбонат алюминия и аммония (даусонит):



3. Реакция нитрата иттрия:



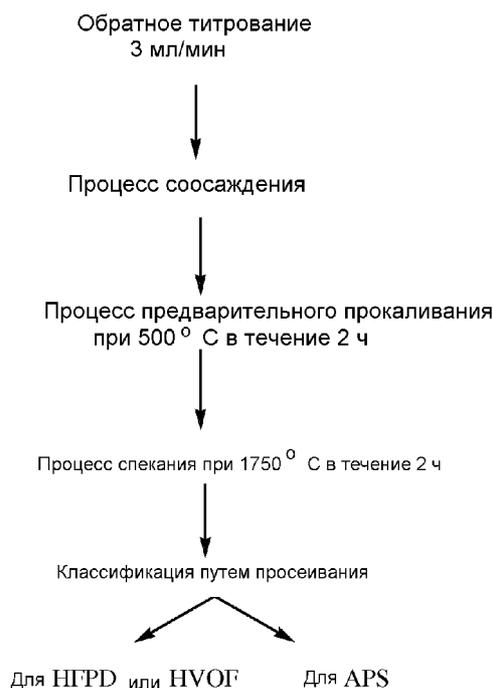
(гидрат нормального карбоната иттрия)

или



(основной карбонат иттрия)

Способ разъясняется следующей технологической схемой:



Покрытый оксидом металла агломерированный порошок карбида кремния как исходный материал для термического напыления, содержащий 30 мас.% YAG, изготавливали способом соосаждения предшественника соли металла на частицы карбида кремния. Используемые частицы карбида кремния имели средний размер, составляющий 0,6 мкм. Покрытие оксида металла представляют фиг. 1 и 2, которые показывают соответственно микрофотографию покрытого фазой YAG карбида кремния и рентгеновскую дифрактограмму покрытого порошка карбида кремния.

Фаза YAG, которая покрывает поверхность карбида кремния, представляет собой фазу эвтектики  $Al_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , которая образуется в результате прокаливания покрытия, содержащего гидроксиды металлов, соосажденные из смешанного раствора  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , имеющего молярное соотношение  $Y:Al=5:3$ . Заданный стехиометрический состав приводит к содержанию фазы YAG, составляющему 30 мас.%.

Соосаждение фазы YAG начинали, диспергируя 100 г частиц карбида кремния в дистиллированной воде. Приблизительно 0,4 мас.% диспергирующего вещества добавляли, чтобы стабилизировать суспензию карбида кремния. Диспергирующее вещество представляло собой диспергирующее вещество Dolapix A-88 от компании Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG. Для гомогенизации суспензии использовали магнитную мешалку. В суспензию SiC добавляли 721,96 мл раствора 6,4 М гидрокарбоната аммония в качестве осаждающего соединения. Суспензию нагревали до 50°C перед титрованием суспензии раствором смеси солей металлов, изготовленным из 721,96 мл 0,5 М  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и 721,96 мл 0,3 М  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . Затем суспензию, содержащую покрытые гидроксидами/карбонатами металлов частицы карбида кремния, фильтровали и промывали дистиллированной водой.

Обработанный порошок высушивали в печи и предварительно прокаливали при 500°C в течение 2 ч в печи на воздухе. Агломерированный порошок подвергали спеканию в вакууме или в атмосфере аргона при 1750°C в течение 2 ч.

Во втором эксперименте обработанный порошок SiC подвергали распылительному высушиванию, вводя дистиллированную воду и получая содержание твердых веществ от 20 до 40 мас.%. Поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль добавляли, чтобы способствовать процессу распылительного высушивания.

Лиофилизированный порошок затем подвергали предварительному прокаливанию при 500°C в течение 2 ч на воздухе в печи перед осуществлением спекания при 1750°C в течение 2 ч в вакууме или в атмосфере аргона.

В обеих процедурах требовалось просеивание агломерированного и спеченного порошка, чтобы обеспечивать точное распределение по размеру частиц порошка в зависимости от типа способа термического напыления. После распылительного высушивания можно получать частицы желательного размера. Однако в течение спекания происходят усадка и агломерация, которые приводят к изменению размера частиц. Таким образом, просеивание используется для осуществления классификации агломерированного порошка. Фиг. 5 представляет исходный материал для HFPD.

Пример 2. Покрытие подложки.

Порошок, полученный в примере 1 (высушенный в печи и имеющий размер частиц от 20 до

45 мкм), напыляли на подложку из углеродистой стали, используя высокочастотную импульсную детонационную пушку согласно следующим параметрам:

газовый поток: 48 стандартных литров в минуту (ст. л/мин) пропилена плюс 170 ст. л/мин кислорода;

частота: 60 Гц;

расстояние от плазмотрона до подложки: 40 мм;

устройство для ввода порошка: Thermico CPF-2 с использованием азота в качестве газа носителя (20 ст. л/мин) и скорости вращения подающего диска 10 об/мин;

число проходов плазмотрона по подложке: 4×6 с.

После окончания нанесения образцы покрытия исследовали методом рентгеновской дифракции. Фиг. 2 представляет дифрактограмму нанесенного порошка, содержащего SiC+30 мас.% YAG. Рентгеновские дифрактограммы порошка до и после нанесения покрытия являются практически идентичными. Это означает, что никакого разложения не происходит в процессе термического напыления. На фиг. 2 отмечены положения пиков двух соединений.

Полученная сканирующим электронным микроскопом фотография поперечного сечения покрытия с полученной структурой представлена на фиг. 3. Типичная структура, в которой фаза YAG (показанная как более светлая область) окружает карбид кремния (показанный как более темная область), соответствовала ожиданиям для покрытия, нанесенного с использованием данных порошкообразных исходных материалов.

Агломерированные частицы имеют размеры, составляющие приблизительно 45 мкм. В ходе их перемещения в пламени в процессе термического напыления они деформируются, когда плавится оксид, и уплощаются при вступлении в контакт с подложкой. При увеличении количества частиц, вступающих в контакт с подложкой, начинается образование покровного слоя (причем каждый слой, вероятно, имеет толщину, составляющую лишь от 5 до 10 мкм). Таким образом, на подложке легко образуется покрытие, толщина которого превышает 100 мкм, как представлено на фиг. 3.

Тщательное исследование увеличенного изображения покрытия показывает, что его составляют мелкие частицы SiC, связанные оксидной фазой (фиг. 4).

Пример 3.

Повторяли процесс, описанный в примере 1, но в данном случае использовали частицы карбида кремния с размером 3 мкм.

Пример 4. Карбид кремния, покрытый оксидом из соли металла в качестве предшественника с мочевиной в качестве осаждающего соединения.

Инкапсулированный оксид защищает частицы SiC от непосредственного взаимодействия с плазмой и, таким образом, препятствует разложению.

Ингредиенты:

а) частицы  $\alpha$ -SiC, имеющие  $d_{50}=0,6$  мкм и поставляемые компанией Washington Mills AS (Оркангер, Норвегия);

б)  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  от компании Merck KGaA (Германия);

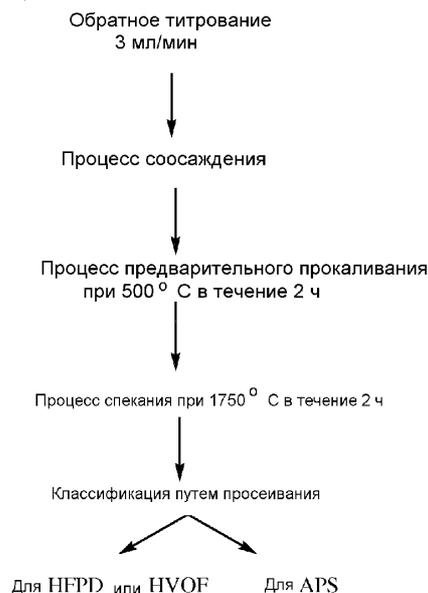
в)  $Y_2O_3$  сорта С от компании H.C. Starck (растворяли в  $HNO_3$  и получали  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  в результате реакции



д) слабое основание как осаждающее соединение: мочевины;

е) диспергирующее вещество: Dolapix A88 от компании Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG (Германия).

Способ разъясняется следующей технологической схемой:



Процедуры.

Суммарное содержание твердых веществ после процесса соосаждения составляло приблизительно 5 мас. %.

Молярное соотношение мочевины/ $(Al^{3+}+Y^{3+}) = 7, 5$ .

Диспергировали 100 г частиц  $\alpha$ -SiC в 721,96 мл 6 М мочевины и перемешивали при 600 об/мин в течение 30 мин. Добавляли 0,4 мас. % Dolapix A88, чтобы стабилизировать суспензию SiC, содержащую мочевины, и перемешивали в течение 15 мин. Смесь нагревали до 90°C. Отдельно изготавливали раствор, содержащий соли металлов в качестве предшественников YAG (соотношение  $Al^{3+}:Y^{3+}=5:3$ ), объединяя 721,96 мл 0,5 М  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  и 721,96 мл 0,3 М  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ . В результате спекания получали содержание иттрий-алюминиевого граната ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), составляющее 30 мас. %. Раствором солей металлов в качестве предшественника обратно титровали суспензию SiC при скорости потока 3 мл/мин. Значение pH суспензии поддерживали на уровне 9 или выше посредством добавления  $NH_4OH$ .

После завершения процесса титрования суспензию подвергали старению в течение 1 ч (старение осуществляли посредством перемешивания при скорости 600 об/мин и поддержании температуры на уровне 90°C в течение 1 ч). После старения суспензию фильтровали, чтобы отделить избыток ионов  $NO_3^-$ . Жидкость над осадком SiC затем высушивали в печи при 100°C в течение 24 ч.

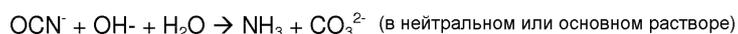
Высушенный SiC подвергали предварительному прокаливанию при 500°C в течение 2 ч, чтобы разложить частицы гидроксидов и карбонатов, которые образовывали покрытие на данной стадии процесса. Последующее спекание при 1750°C осуществляли в печи в атмосфере аргона в целях кристаллизации и спекания агломерированного порошка SiC.

Агломерированный и спеченный порошок классифицировали, используя устройство для просеивания, и получали частицы, имеющие размеры от 25 до 45 мкм и от 45 до 90 мкм. Агломерированный порошок, имеющий размер частиц от 25 до 45 мкм, использовали, главным образом, для высокочастотной импульсной детонационной пушки (HFPD), в то время как модифицированный порошок SiC, имеющий размер частиц от 45 до 90 мкм, использовали, главным образом, для системы атмосферного плазменного напыления (APS).

Теоретически могут происходить следующие реакции.

Реакции с мочевиной.

1. Начальный гидролиз мочевины в дистиллированной воде



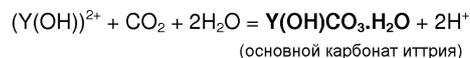
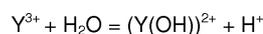
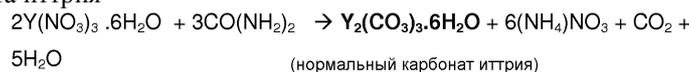
2. Реакция нитрата алюминия



или



## 3. Реакция нитрата иттрия



Порошки, изготовленные в печи или посредством распылительного высушивания в примерах 1, 3 и 4, можно подвергать термическому напылению в процессах HFDP, HVOF или APS.

Пример 5. Способ термического напыления.

Способ атмосферного плазменного напыления.

Порошок, полученный в примере 1 (высушенный в печи), имеющий размер частиц от 45 до 90 мкм, напыляли на подложку из углеродистой стали, используя пушку для атмосферного плазменного напыления F4-MB с диаметром анода 6 мм, установленную в систему плазменного напыления A3000S от компании Sulzer Metco (Волен, Швейцария), согласно следующим параметрам:

газовый поток: 45 ст. л/мин аргона плюс 12 ст. л/мин водорода;

сила тока: 700 А;

напряжение: 47 В;

диаметр инжектора: 1,8 мм;

расстояние от плазмотрона до подложки: 100 мм;

цифровое устройство подачи порошка при вращении со скоростью 20 об/мин при потоке газаносителя (Ar) 2,8 ст. л/мин;

скорость роботизированного движения: 0,2 м/с;

число проходов плазмотрона по подложке: 4×6 с.

После окончания нанесения образцы покрытия исследовали методом рентгеновской дифракции. Фиг. 2 представляет дифрактограмму нанесенного порошка, содержащего композитное покрытие 30 мас.% YAG и SiC, нанесенное с использованием HFDP и APS. Рентгеновские дифрактограммы порошка до и после нанесения покрытия являются практически идентичными. Это означает, что никакого разложения SiC не происходит в процессе термического напыления.

В ходе перемещения агломерированных частиц в пламени в процессе термического напыления они деформируются, когда плавится оксид, и уплощаются при вступлении в контакт с подложкой. При увеличении количества частиц, вступающих в контакт с подложкой, начинается образование покровного слоя (причем каждый слой, вероятно, имеет толщину, составляющую лишь от 5 до 10 мкм). Таким образом, на подложке легко образуется покрытие, толщина которого превышает 100 мкм.

Тщательное исследование увеличенного изображения покрытия показывает, что его составляют мелкие частицы SiC, связанные оксидной фазой.

Пример 6. Карбид кремния, имеющий оксидное покрытие, нанесенное способом распылительного высушивания.

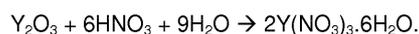
Лиофилизированная соль металла в качестве предшественника, смешанная с частицами SiC, производит частицы SiC, инкапсулированные в предшественнике, содержащем гидроксиды или карбонаты металлов. Поскольку этот способ производит агломерированные частицы SiC с наносадком соединения металла в качестве предшественника, в процессе спекания образуется исходный материал покрытых YAG частиц SiC.

Ингредиенты:

а) частицы  $\alpha$ -SiC, имеющие  $d_{50}=1$  мкм и поставляемые компанией Saint Gobain Ceramics AS (Лиллсанн, Норвегия);

б)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  от компании Merck KGaA (Германия);

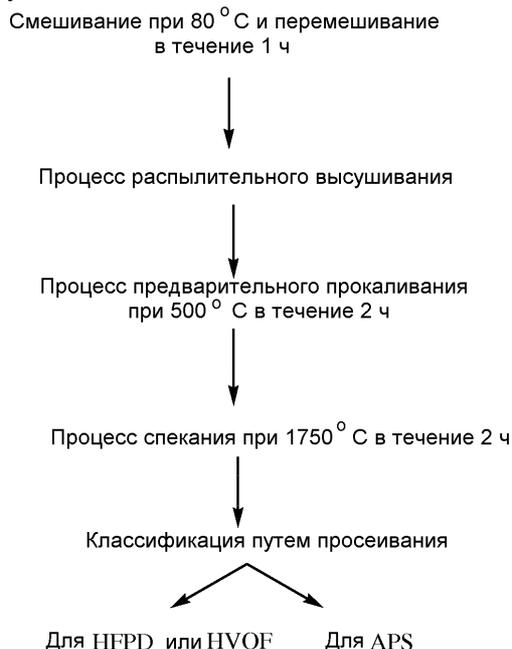
в)  $\text{Y}_2\text{O}_3$  сорта С от компании H.C. Starck (растворяли в  $\text{HNO}_3$  и получали  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в результате реакции



д) слабая кислота как осаждающее соединение: лимонная кислота;

е) диспергирующее вещество: Dolapix A88 от компании Zschimmer & Schwarz GmbH & Co KG (Германия).

Способ разъясняется следующей технологической схемой:



Процедуры.

Суммарное содержание твердых веществ после процесса соосаждения составляло приблизительно 10 мас. %.

Молярное соотношение лимонная кислота/(Al<sup>3+</sup>+Y<sup>3+</sup>)=3.

Диспергировали 100 г частиц α-SiC в 360,98 мл раствора 4,8 М лимонной кислоты и перемешивали при 600 об/мин в течение 30 мин. Добавляли 0,4 мас. % Dolapix A88, чтобы стабилизировать суспензию SiC, содержащую лимонную кислоту, и перемешивали в течение 15 мин. Суспензию нагревали до 80°C.

Отдельно изготавливали раствор, содержащий соли металлов в качестве предшественников YAG (соотношение Al<sup>3+</sup>:Y<sup>3+</sup>=5:3), объединяя 360,98 мл 1 М Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O и 360,98 мл 0,6 М Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. В результате спекания получали содержание иттрий-алюминиевого граната (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), составляющее 30 мас. %. Содержащий соли металла раствор постепенно выливали в суспензию SiC и перемешивали в течение 1 ч.

Устройство для распылительного высушивания нагревали, пока температура впуска не достигала 210°C, а температура выпуска не становилась устойчивой в интервале от 90 до 110°C. Смесь SiC и раствора солей металлов подвергали распылительному высушиванию, регулируя подачу суспензии и используя вентилятор, чтобы получить сферические агломерированные частицы SiC, имеющие желательный размер в интервале от 25 до 90 мкм.

Эти частицы прокаливали при 500°C в течение 2 ч на воздухе в печи, чтобы разложить гидроксиды и карбонаты, которые образуются в течение распылительного высушивания. Последующее спекание при 1750°C осуществляли в печи в атмосфере аргона в целях кристаллизации и спекания агломерированных частиц SiC. Агломерированный и спеченный порошок классифицировали, используя устройство для просеивания, и получали частицы, имеющие размеры от 25 до 45 мкм и от 45 до 90 мкм. Агломерированный порошок, имеющий размер частиц от 25 до 45 мкм, использовали, главным образом, для высокочастотной импульсной детонационной пушки (HFPD), в то время как модифицированный порошок SiC, имеющий размер частиц от 45 до 90 мкм, использовали, главным образом, для системы атмосферного плазменного напыления (APS).

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Покрытая оксидом металла частица карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, в которой количество оксида металла составляет от 5 до 40 мас. % по отношению к суммарной массе частицы, при этом покрытие из оксида металла состоит из иттрий-алюминиевого граната.

2. Частица по п.1, в которой покрытие из оксида металла составляет по меньшей мере 10 мас. % от массы покрытой частицы.

3. Частица по любому из предыдущих пунктов, в которой покрытие из оксида металла составляет по меньшей мере 20 мас. % от массы покрытой частицы.

4. Частица по любому из предыдущих пунктов, в которой покрытие из оксида металла составляет 10-30 мас. % от массы покрытой частицы.

5. Частица по любому из предыдущих пунктов, в которой покрытие из оксида металла имеет тол-

щину от 50 до 200 нм.

6. Частица по любому из предыдущих пунктов, размер которой составляет от 20 до 100 мкм.

7. Частица по любому из предыдущих пунктов, которая содержит карбид кремния.

8. Способ получения множества частиц по любому из пп.1-7, включающий получение множества частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; смешивание упомянутых частиц с нитратом алюминия и нитратом иттрия в присутствии гидрокарбоната аммония в воде таким образом, что на упомянутых частицах образуется покрытие из гидроксида и/или карбоната;

высушивание частиц, которые затем агломерируют;

прокаливание и спекание агломерированных частиц таким образом, что образуется множество агломерированных покрытых иттрий-алюминиевым гранатом частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

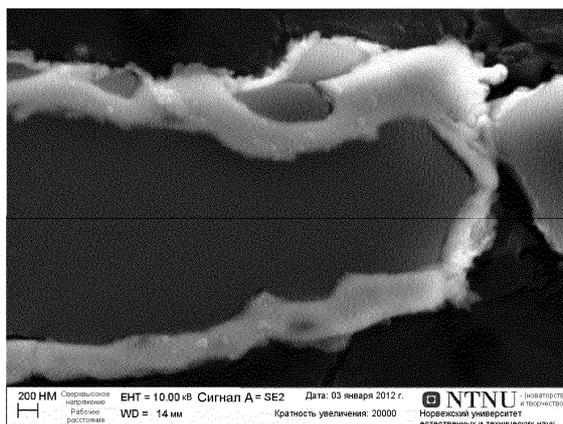
просеивание указанных частиц.

9. Способ по п.8, в котором масса нитратных солей алюминия и иттрия к массе твердых веществ присутствующих частиц составляет по меньшей мере 5 мас. %.

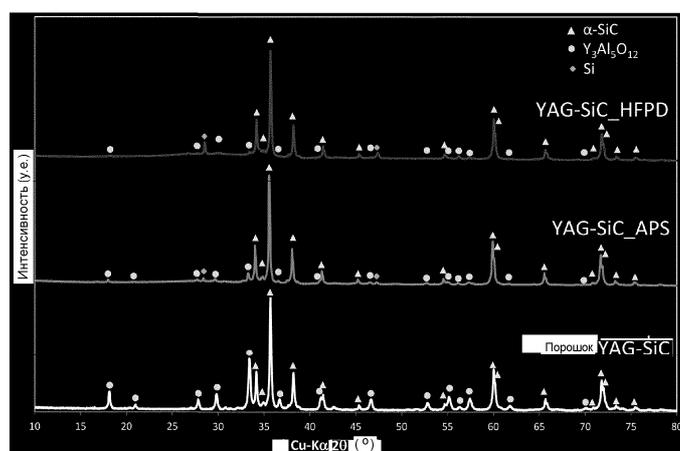
10. Способ по п.8 или 9, в котором молярное соотношение гидрокарбоната аммония и нитратов алюминия и иттрия составляет от 1 до 30.

11. Способ по любому из пп.8-10, в котором pH раствора, в котором смешивают твердые частицы и нитраты алюминия и иттрия, составляет от 9 до 11.

12. Способ по любому из пп.8-11, в котором нитраты алюминия и иттрия титруют в раствор гидрокарбоната аммония с частицами или в котором гидрокарбонат аммония титруют в раствор нитратов алюминия и иттрия и частиц.

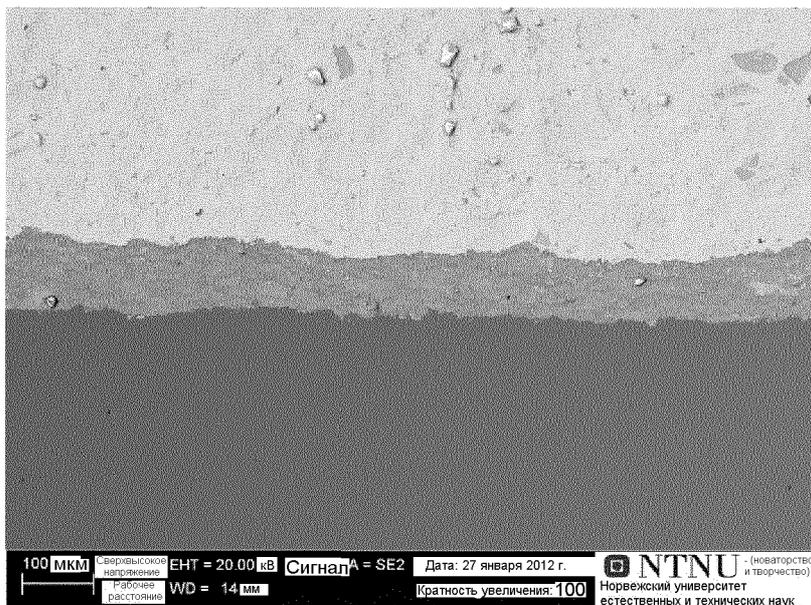


Фиг. 1

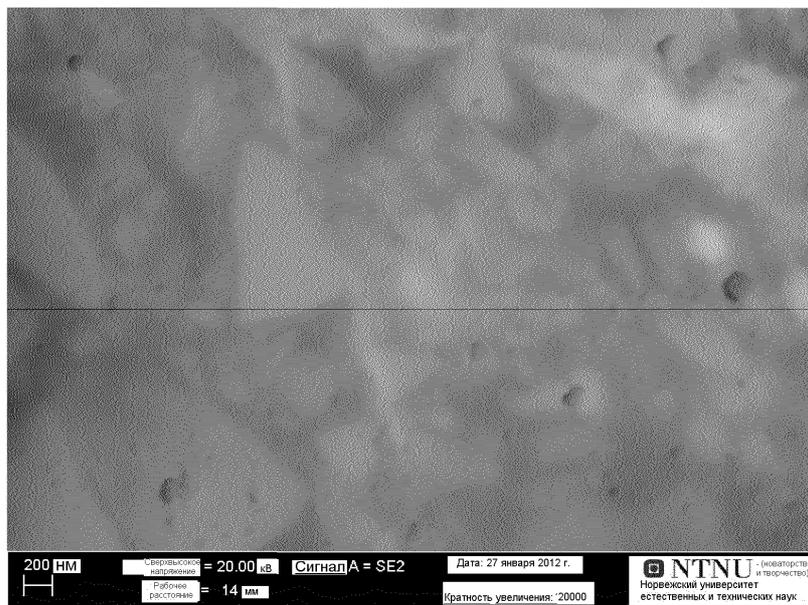


Рентгеновская дифрактограмма порошка, содержащего 30 мас. % YAG и SiC, и покрытия, изготовленного из этого порошка с использованием высокочастотной импульсной детонации (HFPD) и атмосферного плазменного напыления (APS)

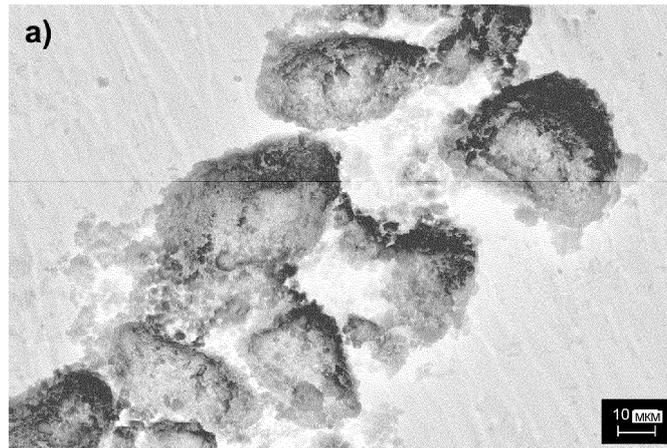
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Исходный агломерированный порошок SiC для высокочастотной импульсной детонации (HFPI)

Фиг. 5

