

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **043995**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.07.13

(21) Номер заявки
201990271

(22) Дата подачи заявки
2017.08.16

(51) Int. Cl. **C23C 18/16** (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)
C23C 18/34 (2006.01)
C23C 18/36 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01)
C23C 4/10 (2016.01)
C23C 18/08 (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01)

(54) ТЕРМИЧЕСКОЕ НАПЫЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(31) **1614008.9**

(32) **2016.08.16**

(33) **GB**

(43) **2019.07.31**

(86) **PCT/EP2017/070779**

(87) **WO 2018/033577 2018.02.22**

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

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

(74) Представитель:
Нилова М.И. (RU)

(56) JP-A-2002097578

S. DALLAIRE ET AL: "Technical note: Agglutination process for coating ceramic particles", SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, vol. 39-40, December 1989 (1989-12), pages 539-548, XP055422931, AMSTERDAM, NL ISSN: 0257-8972, DOI: 10.1016/S0257-8972(89)80015-5 section 3. Experimental procedure; section 5. Conclusion; table 3

PENG HE ET AL: "Electroless nickel-phosphorus plating on silicon carbide particles for metal matrix composites", CERAMICS INTERNATIONAL, vol. 40, no. 10, December 2014 (2014-12), pages 16653-16664, XP055422989, NL ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.08.027 section 2. Experimental procedure table 3

DAI J ET AL: "Preparation of Ni-coated Si³N⁴ powders via electroless plating method", CERAMICS INTERNATIONAL, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 35, no. 8, December 2009 (2009-12), pages 3407-3410, XP026640998, ISSN: 0272-8842, DOI: 10.1016/J.CERAMINT.2009.06.007 [retrieved on 2009-07-07] section 2. Experimental procedure; section 3. Results and discussion

US-A1-2010203255
WO-A2-2014068082
FR-A-1323980

(57) Настоящее изобретение относится к композиции для термического напыления на субстрат, содержащей агломерат покрытых металлом или сплавом металла частиц, содержащих: (i) 65-95% мас. внутренней сердцевины из карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и (ii) 5-35% мас. внешнего слоя из металла или сплава металла; где внутренняя сердцевина каждой из указанных частиц имеет диаметр от 50 до 5000 нм; где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда; и где средняя толщина металлического слоя на указанных частицах находится в диапазоне от 50 до 300 нм.

B1**043995****043995 B1**

Настоящее изобретение относится к способу термического напыления частиц карбида кремния или бора с покрытием из металла или сплава металлов, или частиц нитрида кремния или бора с покрытием из металла или сплава металлов, на субстрат для обеспечения полезных субстратов с покрытиями из указанных керамических частиц. Также настоящее изобретение относится к способу получения такой керамики с покрытием из металла или сплава металлов, с достаточно толстым слоем металла, благодаря чему указанные слои способны защищать сердцевину керамической частицы во время операции термического напыления. Сами частицы с покрытием составляют еще один аспект настоящего изобретения, также как и изделия, на которые нанесено покрытие при помощи способа согласно настоящему изобретению.

Уровень техники

Материалы на основе карбида и нитрида кремния и бора нашли широкое применение во многих отраслях промышленности благодаря превосходной комбинации механических, термических и химических свойств. Указанные карбиды и нитриды обладают очень хорошими трибологическими свойствами и коррозионной стойкостью, и поэтому их широко применяют для покрытий, требующих стойкости к износу и истиранию, например, в коррозионно активной среде. С точки зрения указанных свойств они выигрывают при сравнении с более дорогими материалами, такими как алмаз.

Например, карбид кремния широко применяют в промышленности в качестве защитного покрытия, например, в подвижных деталях авиакосмических аппаратов, инструментах для обработки металла и нефтехимических системах. Это делает указанные керамические материалы привлекательной целью синтеза для ученых.

Большинство покрытий из карбидов и нитридов кремния и бора наносят на субстрат при помощи методик осаждения в вакууме, таких как физическое парофазное осаждение (ФПО) или химическое парофазное осаждение (ХПО). Указанные способы дороги, занимают много времени и ограничены небольшими изделиями, помещающимися в камеру для осаждения. Указанные способы часто требуют сложных условий обработки и приводят к получению покрытий весьма ограниченной толщины (т.е. в диапазоне от нанометров до менее 100 микронетров).

Способы термического и кинетического напыления в целом считаются одними из самых эффективных и экономичных способов получения металлических и керамических покрытий на деталях различных размеров. Кроме того, способы термического напыления не требуют применения вакуумных камер и позволяют получать покрытия с толщиной в диапазоне от немногих десятков микронетров до нескольких миллиметров. Однако указанные способы не всегда подходят для осаждения керамических карбидов или нитридов по причине разложения или сублимации металлов и соединений карбидов при температурах и давлениях, необходимых для их термического напыления (сублимация примерно при 2500°C и разложение также примерно при 2500°C в присутствии кислорода). Это верно и в случае карбидов и нитридов кремния и бора.

Содержащие ковалентные связи карбиды, такие как карбид кремния и карбид бора, следовательно, не являются легкодоступными для термического напыления по причине склонности к разложению при повышенных температурах в ходе способов термического напыления на воздухе. Покрытия на основе химически связанных нитридов, таких как нитрид кремния, нитрид бора и нитрид титана, также считаются вызывающими затруднения материалами для термического напыления, по тем же причинам, что и карбиды.

Следовательно, было бы ценно разработать пути термического напыления указанных важных керамических материалов, содержащих ковалентные связи.

Известно, что SiC поддается термическому напылению в комбинации с частицами оксида металла. Один из способов включает механическое смешивание карбида кремния с порошком оксида алюминия и оксида иттрия, как описано в WO2003/004718. Другие способы предлагают частицы SiC со слоем оксида металла на частице. Их можно получить, например, путем химического осаждения иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) на частицы карбида кремния, с последующим высушиванием распылением, для получения частиц SiC со слоем ИАГ, как описано в WO2014/068082.

Однако покрытые оксидом частицы SiC имеют ограничения, связанные с их хрупкой керамической структурой. Такие покрытия хорошо подходят для применений против износа, включающего сжатие, скольжение и качение, особенно при повышенных температурах. Однако покрытые оксидом металла частицы SiC не подходят для определенных применений, таких как применения, в которых присутствуют изгиб или пластическая деформация субстрата. Следовательно, было бы полезно обеспечить частицы SiC с металлической матрицей для получения покрытий способом термического напыления для тех применений, для которых не подходят покрытые оксидом металла частицы SiC.

Для получения подходящих частиц SiC и других содержащих ковалентные связи керамических материалов с металлическим слоем также необходимо спекать их. Обеспечение однородного распределения металлического слоя является ключевым моментом при обеспечении получения качественного дисперсного продукта для дальнейшего термического напыления.

Чтобы предохранить керамические частицы в ходе способа термического напыления, авторы настоящего изобретения предлагают пленку из металла или сплава металлов, покрывающую отдельные частицы, что позволяет предотвратить их разложение и испарение в ходе способа термического напыле-

ния. Предшествующее применение металлов в попытках обеспечения возможности термического напыления указанных содержащих ковалентные связи керамических материалов не включало слоя, действующего в качестве покрытия отдельных частиц SiC.

Термическое напыление содержащих ионные связи карбидов, таких как карбид вольфрама (WC) и карбид хрома (Cr_3C_2), применяли в промышленности для защиты от износа и эрозии. (M.W. Richert, The Wear resistance of thermal spray the tungsten and chromium carbides coatings, J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol 27 (2) 2011 p177-184) and (P. Vuoristo, J. Laurila, T. Mantyla, Surface changes in thermally sprayed hard coatings by wear of different abrasive, Thermal Spray 2004: Advances in Technology and Applications, ASM International, p1046-1051). Эти карбиды обычно смешивают с металлической матрицей для обеспечения возможности способа термического напыления.

Было сделано несколько попыток получения карбида кремния в металлической матрице. Самый общий способ включает механическое смешивание порошка металла с порошком карбида кремния, как описано в работе Wielage, J. et al, International Thermal Spray Conference 2002, E. Lugscheider, eds., Dusseldorf, Germany: DVS-ASM International, (2002), pp. 1047-1051. В указанном способе металлический и керамический компоненты получают в виде отдельных фаз в смеси (т.е. дисперсии частиц SiC в металлической матрице), а не в виде частиц SiC, содержащих металлический слой, что затрудняет термическое напыление частиц без разложения керамической фазы.

Одной из проблем при создании слоя на частице является адгезия между керамикой и слоем металла, поскольку они имеют весьма разный состав. Согласно настоящему изобретению предложено решение указанной проблемы.

Авторы настоящего изобретения преследовали цель избежать проблем, связанных с разложением и сублимацией керамического материала путем инкапсуляции керамического материала в фазу металла или сплава металлов. Авторы настоящего изобретения разработали способ получения покрытых металлом керамических частиц и показали, что полученные частицы поддаются термическому напылению без разложения или сублимации сердцевины керамической частицы. Способ согласно настоящему изобретению, таким образом, открывает возможность получения покрытий типа SiC на широком спектре субстратов.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения покрытий карбида или нитрида кремния и бора на субстрате с использованием устройства для термического напыления.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 показаны сигналы рентгенодифракционного анализа (РДА) для частиц SiC (средний размер 0,8 мкм), подвергнутых нанесению никелевого покрытия способом химического восстановления без какой-либо предварительной обработки.

На фиг. 2 показаны сигналы РДА для частиц SiC (средний размер 0,8 мкм), подвергнутых стадии предварительной обработки 20% КОН в течение 30 мин при 80°C, с последующим нанесением никелевого покрытия способом химического восстановления.

На фиг. 3 показаны сигналы РДА для частиц SiC (средний размер 0,8 мкм), подвергнутых способу горения без какой-либо предварительной обработки.

На фиг. 4 показана агломерированная частица порошка, состоящая из SiC с покрытием Ni, как показано в результатах РДА на фиг. 3.

На фиг. 5 показан результат нанесения покрытия способом атмосферного плазменного напыления для порошка, показанного на фиг. 4.

На фиг. 6 показаны подробности покрытия, показанного на фиг. 5. На указанном подробном изображении можно видеть частицы SiC (черный контраст), внедренные в матрицу Ni (белый контраст).

Краткое описание изобретения

В одном из аспектов настоящего изобретения предложен способ покрытия субстрата покрытыми металлом или сплавом металла частицами, включающий следующие стадии:

(i) термическое напыление покрытых металлом или сплавом металла агломерированных частиц на субстрат для получения покрытия на субстрате.

В другом аспекте настоящего изобретения предложена композиция для термического напыления на субстрат, содержащая агломерат покрытых металлом или сплавом металла частиц, содержащих:

(i) 65-95 мас.% внутренней сердцевины из карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(ii) 5-35 мас.% внешнего слоя из металла или сплава металла,

где внутренняя сердцевина каждой из указанных частиц имеет диаметр от 50 до 5000 нм;

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда; и

где средняя толщина металлического слоя на указанных частицах находится в диапазоне от 50 до 300 нм.

В другом аспекте настоящего изобретения предложено сырье для термического напыления, включающее множество частиц, покрытых металлом или сплавом металла, как определено выше.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения покрытых металлом или

сплавом металла частиц, включающий следующие стадии:

(i) обработку частиц карбида кремния нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора для обеспечения центров нуклеации на поверхности указанных частиц;

(ii) нанесение слоя металла или сплава металла на частицы со стадии (i) способом химического восстановления для обеспечения частиц, покрытых металлом или сплавом металла;

(iii) получение агломерированного дисперсного материала, содержащего частицы, покрытые металлом или сплавом металла,

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда; и

где стадия (i) включает стадию обработки керамических частиц последовательно или одновременно растворами Sn(II) и Pd(II).

В другом варианте реализации способ согласно настоящему изобретению включает термическое напыление покрытых металлом или сплавом металла частиц согласно настоящему изобретению или термическое напыление покрытых металлом или сплавом металла частиц, полученных при помощи способа согласно настоящему изобретению, на субстрат. Такой способ термического напыления может иметь место после стадии (iii), как описано выше.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения покрытых металлом или сплавом металла частиц, включающий следующие стадии:

(i) суспендирование керамических частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора в водном растворе топлива и по меньшей мере одной соли металла, содержащей окислительный противоион для обеспечения смеси;

(ii) нагревание смеси до температуры ниже температуры воспламенения для удаления по меньшей мере части воды; и

(iib) нагревание по меньшей мере части смеси до температуры воспламенения для обеспечения покрытых металлом или сплавом металла керамических частиц;

(iii) получение агломерированного дисперсного материала покрытых металлом или сплавом металла керамических частиц; и

(iv) термообработку агломерированного дисперсного материала;

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда;

где топливо представляет собой водорастворимый органический амин, органическую кислоту или аминокислоту; и

где окислительный противоион представляет собой нитрат, сульфат, хлорид, карбонат или ацетат.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ получения покрытых металлом или сплавом металла частиц, включающий следующие стадии:

(i) осаждение одной или более солей металлов на поверхности керамической частицы карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, и последующее окисление указанных осажденных солей с получением покрытия из оксида металла на указанной керамической частице;

(ii) получение агломерированного дисперсного материала покрытых оксидом металла керамических частиц; и

(iii) восстановление покрытия из оксида металла до покрытия из металла или сплава металла,

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда.

В другом аспекте настоящего изобретения предложен способ обеспечения субстрата с покрытием из карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, включающий термическое напыление покрытых металлом или сплавом металлов частиц согласно настоящему изобретению на субстрат.

В другом аспекте настоящего изобретения предложено изделие, несущее на своей поверхности керамическо-металлическое покрытие, нанесенное при помощи способа термического напыления согласно настоящему изобретению.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к применению покрытых металлом или сплавом металлов керамических частиц согласно настоящему описанию для термического напыления на субстрат.

Определения

Термин "термическое напыление" в настоящем описании включает напыление с использованием способа термического напыления путем горения (такого как высокоскоростное газоплазменное напыление), способа термического напыления путем детонации (такого как высокочастотная импульсная детонация) или способа электрического/плазменного термического напыления (такого как атмосферное плазменное напыление). Указанные методики не являются новыми и хорошо знакомы работникам в данной области техники.

Термин "керамический" в настоящем описании включает карбид кремния, карбид бора, нитрид кремния или нитрид бора, если контекст не предписывает иное.

Термин "металл" в контексте металлического покрытия относится к отдельному по существу чис-

тому металлу. Сплавы образуются из комбинации двух или более различных металлов, согласно настоящему описанию.

Термин "матрица" в настоящем описании относится к твердому материалу, в котором диспергированы покрытые керамические частицы согласно настоящему изобретению. Само покрытие обеспечивает матрицу в покрытии, нанесенном путем термического напыления.

Термин "порошкообразное сырье" включает композицию, содержащую керамические частицы согласно настоящему изобретению, подходящие для термического напыления.

Все процентные содержания указаны в процентах по массе, если не указано иное.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение относится к керамическим частицам карбида кремния (SiC), карбида бора (B_4C), нитрида кремния (Si_3N_4) и нитрида бора (BN), покрытым слоем металла или сплава металлов для обеспечения возможности из нанесения на субстрат при помощи термического напыления без сублимации или разложения керамической сердцевины. При этом настоящее изобретение в целом будет описано с использованием термина керамические частицы, этот термин будет обозначать карбид кремния, нитрид кремния, нитрид бора или карбид бора, предпочтительно, керамические частицы карбида кремния (SiC), карбида бора (B_4C) или нитрида кремния (Si_3N_4). Применение Si в керамике, и особенно применение SiC представляет собой наиболее предпочтительную возможность. Керамические сердцевинки предпочтительно состоят из рассматриваемого материала.

Слой металла или сплава металлов, согласно настоящему изобретению, наносимый на отдельные керамические частицы, является достаточно толстым для обеспечения возможности термического напыления частиц путем защиты сердцевины, но также, несомненно, указанный слой будет действовать в качестве смачивающего агента, который плавится в ходе напыления и удерживает все керамические частицы вместе для получения механически непрерывного покрытия, нанесенного термическим напылением. Слой металла или сплава металлов обеспечивает высокую когезионную прочность между частицами перед термическим напылением. Также слой металла или сплава металлов обеспечивает фазу матрицы, которая связывает керамические частицы между собой на субстрате после напыления. Традиционно, отдельные частицы металла можно вводить путем механического смешивания их с керамической фазой для получения металлической матрицы, в которой удерживаются керамические частицы. В настоящем изобретении покрытие на отдельных частицах будет действовать в качестве металлической матрицы. Керамическо-металлическое покрытие в термическом напылении называют "кермет". Керамические частицы, включенные в металлическую матрицу, образуют покрытие. Обычно металлическая матрица составляет 10-25 мас.% покрытия.

Частицы.

В одном аспекте настоящего изобретения предложены покрытые металлом или сплавом металлов керамические частицы, в которых каждая отдельная частица содержит керамическую сердцевину со слоем металла или сплава металлов. Керамическая сердцевина предпочтительно составляет 50-95 мас.% от массы частиц, предпочтительно, 60-95 мас.% от массы частиц, как например, 65-90 мас.% или 70-85 мас.% от массы частиц. Покрытие из металла или сплава металлов составляет 5-50 мас.% от массы частиц, предпочтительно, 5-40 мас.% от массы частиц, как например, 10-35 мас.% или 15-30 мас.% от массы частиц.

Керамическая сердцевина каждой частицы имеет средний диаметр от 50 до 5000 нм, такой как от 200 до 5000 нм, в частности, от 400 до 3500 нм. Средний диаметр керамической сердцевины до нанесения покрытия можно измерить традиционными способами, известными в данной области техники, например, на счетчике Коултера, и полагают, что средний диаметр керамической сердцевины частиц с покрытием равен среднему диаметру керамической сердцевины до нанесения покрытия. Слой металла или сплава металлов может увеличивать диаметр частицы сердцевины на 200-300 нм.

Как будет описано ниже, способы согласно настоящему изобретению обеспечивают возможность получения частиц, в которых слой металла или сплава металлов непосредственно связан с керамикой. Следовательно, предпочтительно, чтобы отсутствовали любые дополнительные слои между слоем металла или сплава металлов и керамикой. Однако исходная керамическая частица может быть частично окисленной и поэтому содержать оксидное покрытие в результате природного процесса окисления. Хотя оксид предпочтительно удаляют, он также может оставаться.

Предпочтительно слой металла или сплава металлов представляет собой самый внешний слой, т.е. частица состоит по существу только из внутренней сердцевины из керамики и внешнего слоя металла или сплава металлов.

Покрытие из металла содержит один металл. Особенно предпочтительными являются все переходные металлы, такие как хром, титан, кобальт, железо, медь, ванадий, вольфрам, молибден, ниобий, селен и тантал, особенно переходные металлы первого ряда. Никель также представляет интерес. Другие представляющие интерес металлы включают металлы групп XIII-XV периодической системы элементов, такие как алюминий и олово.

Покрытие из сплава металлов содержит два или более металлов. Подходящие металлы включают все переходные металлы, такие как хром, титан, кобальт, железо, медь, ванадий, вольфрам, молибден,

ниобий, серебро и тантал. Никель также представляет интерес. Другие представляющие интерес металлы включают металлы групп XIII-XV периодической системы элементов, такие как алюминий и олово.

В сплаве металлов один из указанных металлов может образовывать сплав с одним или более другими металлами из предшествующего списка, или может образовывать сплав с одним или более из следующих элементов: бором, кремнием, углеродом и фосфором.

Предпочтительными сплавами металлов и металлами являются NiCo, NiCr, NiSi, NiWP, FeSi, CoSi, NiTiCr, NiTiCrBSi, NiB, Co, CoCr, Fe и FeCr. Особенно предпочтительно, когда металлическое покрытие представляет собой Ni или сплав металлов содержит Ni.

Особенно предпочтительными слоями металла являются слои на основе Ni, Co, Cr, Fe и Al, такие как Ni, Co, Fe и Al. Предпочтительные сплавы содержат один или более из Ni, Co, Cr, Fe и Al, как например, один или более из Ni, Co, Cr, Fe и Al.

Теоретически, покрытие может содержать два или более отдельных слоев металлов. Альтернативно, может быть два или более слоев сплавов или один или более слоев сплавов и один или более слоев металлов. Предпочтительно применять один слой металла или сплава металлов.

Покрытие из металла или сплава металлов имеет среднюю толщину от 50 до 300 нм, как например, от 75 до 150 нм. Толщину указанного слоя можно измерить, например, путем разламывания частиц с покрытием и измерения толщины покрытия при помощи микроскопических способов.

Способ

Согласно настоящему изобретению предложено несколько способов получения керамических частиц согласно настоящему изобретению, способ включает обеспечение слоя металла или сплава металлов на керамической частице.

Способы согласно настоящему изобретению начинаются с частиц керамики. Диаметр частиц обычно составляет примерно от 50 нм до 5000 нм, как например, от 200 нм до 5000 нм, предпочтительно, от 400 нм до 3500 нм. На данной стадии частицы предпочтительно не агломерированы. Частицы предпочтительно являются свободно сыпучими и, следовательно, порошкообразными, или находятся в форме стабильной суспензии (например, в воде). Эти частицы хорошо известны и могут быть приобретены в свободной продаже. Однако эти частицы нельзя непосредственно подвергать термическому напылению, поскольку они бы стали разлагаться и сублимироваться при температурах, воздействующих на частицы во время способа термического напыления. Даже спеченный SiC в общем нельзя подвергать термическому напылению. В целом, считается сложным обеспечить адгезию покрытия к указанным частицам.

Авторы настоящего изобретения обеспечили достаточно толстый слой металла или сплава металлов на керамических частицах, который предотвращает разложение или сублимацию покрытой керамической частицы во время термического напыления. Покрытие также может действовать как спекающая добавка.

После покрытия частицы агломерируют и подвергают термообработке, и полученные агломерированные и термообработанные частицы можно подвергать термическому напылению.

Способ - нанесение покрытия способом химического восстановления.

В первом варианте реализации покрытие из металла или сплава металлов обеспечивают на керамических частицах способом химического восстановления. Хотя указанный способ можно проводить непосредственно, предпочтительно подвергать керамические частицы предварительной обработке для усиления адгезии покрытия из металла или сплава металлов к частицам. Следует учесть, что описанные ниже стадии (ii) -(iv) пронумерованы с учетом проведения стадии предварительной обработки (i). Если указанную стадию исключают, процедуры, описанные ниже в виде стадий (ii) - (iv) должны превратиться в стадии (i) - (iii) способа.

В первом способе частицы согласно настоящему изобретению можно получить при помощи способа, включающего следующие стадии:

(i) обработку частиц керамического материала, выбранного из карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, для обеспечения центров нуклеации на поверхности керамического материала;

(ii) обеспечение слоя металла или сплава металлов на керамическом материале для обеспечения керамических частиц, покрытых металлом или сплавом металлов;

(iii) высушивание распылением полученных покрытых металлом или сплавом металлов частиц для получения агломерированного дисперсного материала, содержащего частицы, покрытые металлом или сплавом металлов; и, факультативно, (ii) термообработку агломерированного дисперсного материала.

Стадия термообработки в идеале уплотняет покрытие из металла или сплава металлов.

Стадия (i) - Предварительная обработка для обеспечения центров нуклеации.

Коммерчески доступные керамические частицы обычно содержат на поверхности тонкий слой оксида. Когда на поверхности керамики присутствует слой оксида, затруднительно обеспечить соответствующую адгезию слоя металла или сплава металлов к керамической частице. Авторы настоящего изобретения установили, что возможно обеспечить соответствующую адгезию покрытия из металла или сплава металлов к частицам путем обеспечения центров нуклеации на поверхности керамики, факультативно, после травления оксида.

Обычно, на первой стадии (i)(a), керамические частицы подвергают предварительной обработке для удаления с поверхности слоя оксида, и на второй стадии (i)(b) обеспечивают на поверхности керамического материала центры нуклеации.

Стадию (i)(a) можно осуществить путем суспендирования частиц в водном растворе сильной кислоты, такой как HF. Такие условия обеспечивают удаление слоя оксида путем травления. Следовательно, на первой стадии предпочтительно, при наличии слоя оксида на поверхности керамических частиц, удалить указанный оксид любыми средствами. Предпочтительно, слой оксида удаляют путем травления сильной кислотой.

Предпочтительно, суспензию частиц подвергают звуковой обработке, предпочтительно ультразвуковой, предпочтительно, по меньшей мере в течение части времени осуществления стадии.

На данной стадии предпочтительным является применение HF. Частицы могут находиться в контакте с кислотой в течение 5-60 мин, предпочтительно, 10-30 мин. Реакция может протекать при комнатной температуре, хотя допустимы некоторые отклонения от комнатной температуры (например, около 10-40°C). Затем частицы можно отфильтровать.

В одном из вариантов реализации HF можно комбинировать с другой сильной кислотой, такой как азотная кислота. В другом варианте реализации HF можно комбинировать с бензотриазолом или с бензотриазолом и азотной кислотой для получения раствора для обработки.

После стадии (i)(a), проводят стадию (i)(b), на которой обеспечивают центры нуклеации на поверхности керамики. В менее желательном варианте реализации эту стадию можно проводить непосредственно с необработанными керамическими частицами.

Было обнаружено, что данная стадия улучшает последующую адгезию между керамикой и слоем металла или сплава металлов.

На стадии (i)(b), керамические частицы предпочтительно обрабатывают последовательно растворами Sn(II) и Pd(II) или одновременно ионами Sn(II) и Pd(II). Частицы, предпочтительно, сначала диспергируют в водном растворе Sn(II). Такое воздействие может занимать 10 мин при температуре 25°C. Концентрация ионов Sn(II) предпочтительно составляет от 0,01 до 0,5 М, как например, от 0,01 до 0,1 М, как например, от 0,02 до 0,1 М. Противоион для Sn(II) не имеет принципиальной важности, но в одном из вариантов реализации предпочтительным является SnCl₂. Затем частицы можно отфильтровать.

После обработки Sn(II), частицы, предпочтительно, диспергируют в водном растворе Pd(II). Это воздействие может занимать 10 ч при температуре 25°C. Концентрация ионов Pd(II) предпочтительно составляет от 0,0005 до 0,01 М, как например, от 0,0005 до 0,005 М, как например, от 0,001 до 0,005 М. Противоион для Pd(II) не имеет принципиальной важности, но в одном из вариантов реализации предпочтительным является PdCl₂. Затем частицы можно отфильтровать.

Не ограничиваясь никакой конкретной теорией, полагают, что описанный способ приводит к образованию центров нуклеации на поверхности керамических частиц, на которых атомы металла или сплава металлов могут, при необходимости, восстанавливаться из соли металла, и образовывать покрытие, способное к росту.

Предпочтительно проводить стадию удаления оксида (i)a, как описано выше, но в альтернативном варианте реализации указанную стадию травления оксида можно исключить.

Если стадию травления оксида исключают, предпочтительно вначале обрабатывать керамические частицы заряженным электролитом, таким как поли(аллиламина гидрохлорид) (ПАГ). Электролит может быть заряжен положительно или отрицательно, предпочтительно, положительно.

Mw электролита не имеет критической важности. Возможны значения от 30 до 80000. Можно применять коммерчески доступный материал ПАГ с Mw ~58000 (Aldrich). В ходе способа керамические частицы могут быть диспергированы в воде и подвергнуты звуковой обработке в присутствии электролита.

pH при контакте с электролитом можно поддерживать в диапазоне pH 6-7, предпочтительно, pH 6,5. Это можно обеспечить, например, путем отслеживания pH и введения основания, такого как NaOH, для поддержания pH в заданном диапазоне. Затем частицы можно отфильтровать.

После обработки керамических частиц электролитом обработанные частицы можно еще раз подвергнуть процедуре нуклеации. Для указанной обработки подходит описанная выше методика с использованием Sn/Pd, однако предпочтительным в данном варианте реализации является применение раствора Pd(II), такого как PdCl₂ или Na₂PdCl₄ для обеспечения центров нуклеации на поверхности частиц. Условия могут быть такими же, как на описанной выше стадии осуществления контакта с Pd. Таким образом, при применении электролита можно исключить стадию осуществления контакта с Sn.

После проведения стадии (i) полученные керамические частицы являются активированными благодаря включению центров нуклеации на поверхности частиц. Это обеспечивает центры, на которых может расти слой металла или сплава металлов.

Стадия (ii) - Покрытие способом химического восстановления.

На стадии (ii) керамические частицы, несущие на поверхности центры нуклеации, полученные на стадии (i), подвергают нанесению покрытия способом химического восстановления для получения слоя металла или сплава металлов на поверхности керамической частицы. Методики нанесения покрытия

способом химического восстановления хорошо известны в данной области техники, и выбор методики нанесения покрытия ничем особо не ограничен. Обычно раствор для нанесения покрытия будет содержать раствор выбранных ионов металлов. Нанесение покрытия осуществляется за счет восстановления присутствующих ионов металлов.

В одном предпочтительном варианте реализации слой металла или сплава металлов, полученный на стадии (ii), содержит или состоит из никеля. Методика нанесения покрытия обычно включает получение водного раствора ионов металлов в ванне для нанесения покрытия. В предпочтительном варианте реализации методика нанесения покрытия обычно включает получение водного раствора Ni(II) в ванне для нанесения покрытия. Особенно подходящая концентрация металла (или Ni(II)) находится в диапазоне от 0,01 М до 0,5 М, как например, от 0,05 до 0,2 М. Источником ионов металла может быть любая подходящая растворимая соль, предпочтительно, сульфат никеля (II) или хлорид никеля (II).

Также растворы для нанесения покрытия могут включать добавки, такие как гипофосфит натрия (NaH_2PO_2), цитрат натрия, ацетат натрия, гликолят натрия и борную кислоту. Некоторыми примерами растворов для нанесения покрытия, которые не должны ограничивать настоящее изобретение, являются:

- a. 0,1 М сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,19 М гипофосфит натрия (NaH_2PO_2), 0,08 М цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и 0,06 М ацетат натрия (NaAc);
- b. 0,11 М сульфат никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,38 М гипофосфит натрия (NaH_2PO_2), 0,24 М цитрат натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и борная кислота (H_3BO_3);
- c. 0,13 М хлорид никеля ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 0,10 М гипофосфит натрия ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и 0,50 М гликолят натрия ($\text{CH}_2\text{OHCOONa}$).

pH раствора для нанесения покрытия предпочтительно поддерживают в диапазоне pH 9-12, например, путем добавления основания, такого как NaOH. Керамические частицы можно вводить на любой стадии способа, но предпочтительно их вводят после приготовления раствора для нанесения покрытия способом химического восстановления. Суспензию частиц в основном растворе металла можно затем нагревать до тех пор, пока слой металла или сплава металлов желаемой толщины не отложится на керамических частицах. Эту стадию предпочтительно проводят при температуре в диапазоне 60-90°C. Длительность можно регулировать в зависимости от желаемой толщины осаждаемого слоя металла или сплава металлов. Подходящим может быть период от 30 до 120 мин. После завершения нанесения покрытия покрытые частицы можно собрать путем фильтрации.

Если желательно получить покрытие из сплава металлов на стадии (ii), можно варьировать состав раствора для нанесения покрытия путем добавления солей металлов в раствор для нанесения покрытия.

Стадия (iii) – Агломерация.

На стадии (iii) покрытые металлом или сплавом металлов керамические частицы, полученные на стадии (ii), агломерируют при помощи традиционных методик (например, высушивания распылением). Частицы с покрытием, полученные на этой стадии, склонны к агломерации и могут образовывать агломерированный дисперсный материал. Такие агломераты могут иметь диаметр частиц 5 микрон и более, такой как 10 микрон и более, такой как в диапазоне 10-100 мкм. Агломерацию можно осуществлять при помощи различных известных в данной области техники способов, таких как глобуляризация, сминание, перемешивание или высушивание распылением. Наиболее предпочтительно, частицы, полученные на стадии (ii), агломерируют при помощи высушивания распылением на стадии (iii).

В одном из вариантов реализации настоящего изобретения предложен:

агломерат множества покрытых металлом или сплавом металлов частиц, содержащих: (i) 50-95 мас.% внутренней сердцевины из карбида кремния, нитрида кремния или карбида бора; и

(ii) 5-50 мас.% внешнего слоя из металла или сплава металлов, предпочтительно, содержащих Ni, Co, Cr, Fe и Al;

где указанный агломерат имеет диаметр частиц 5 микрон или более, предпочтительно, 10 микрон или более.

Порошки агломератов согласно настоящему изобретению можно отбирать по размеру частиц, например, 5-30 микрон или 15-45 микрон.

Перед агломерацией, например, перед высушиванием распылением, можно вводить связующие (добавки), известные в данной области техники для обеспечения успешности высушивания. Поливиниловый спирт (ПВС) можно вводить для содействия агломерации для получения круглого порошка. ПЭГ можно вводить для улучшения подвижности суспензии, предотвращающей закупорку распылительной головки и обеспечивающей легкую транспортировку высушенного распылением порошка, и так далее.

Стадия (iv) – Термообработка.

После стадии (iii) агломерированные частицы предпочтительно подвергают термообработке. Можно применять температуры до 500°C, такие как от 350 до 500°C. Атмосферу в печи можно контролировать для минимизации побочных реакций. Например, термообработку можно проводить в атмосфере аргона или азота. После агломерации и термообработки предпочтительной целью является получение насыпной плотности по меньшей мере 1,5, предпочтительно, более 2 г/см³.

Эта стадия увеличивает когезию между частицами, а также удаляет органические связующие (например, из способа высушивания распылением), приводя к получению плотного агломерированного по-

рошкообразного сырья. Частицы имеют свойства, описанные в предшествующем разделе "частицы". Особенно предпочтительно, чтобы частицы были сферическими.

Указанные частицы можно подвергать термическому напылению, как описано ниже.

В альтернативном варианте реализации слой металла или сплава металлов получают путем восстановления слоя оксида металла на частицах или при помощи способа горения раствора.

Путь получения слоя оксида металла не ограничен. Слой оксида металла можно вводить при помощи способа золь-геля или вводить путем осаждения. В одном из вариантов реализации слой оксида металла вводят согласно описанию в WO2014/068082.

Отметим, однако, что согласно настоящему варианту реализации требуется, чтобы слой оксида металла имел достаточную толщину, чтобы при восстановлении он образовывал слой металла или сплава металлов подходящей толщины. Природный слой оксида, который может присутствовать на керамических частицах, недостаточно толстый для указанной цели.

Способ - Горение раствора.

Во втором способе покрытие из металла или сплава металлов на керамических частицах получают с использованием способа горения раствора. В способе горения раствора обеспечивают раствор ионов металлов с окислительным противоионом (обычно нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты или ацетаты металлов, например, нитраты) и топлива. Топливо обычно представляет собой водорастворимый органический амин, органическую кислоту или аминокислоту. При нагревании в самоподдерживающейся реакции образуется металлический порошок. Этот тип реакций хорошо известен в данной области техники.

В предпочтительно варианте реализации покрытые металлом керамические частицы согласно настоящему изобретению можно получить путем:

- (i) суспендирования керамических частиц в водном растворе топлива, такого как глицин, и по меньшей мере одной соли металла, содержащей окислительный противоион, для обеспечения смеси;
- (ii) нагревания смеси до температуры ниже температуры воспламенения для удаления по меньшей мере части воды, такой как вся вода;
- (iii) нагревания смеси до температуры воспламенения для обеспечения покрытых металлом или сплавом металлов керамических частиц;
- (iv) высушивания распылением покрытых металлом керамических частиц для получения агломерированного дисперсного материала керамических частиц; и
- (v) термообработки агломерированного дисперсного материала.

Стадии (i)-(iii) определяют синтез при горении раствора (СГР). СГР включает самоподдерживающиеся реакции в растворе металла, содержащем окислители (обычно нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты или ацетаты металлов, например, нитраты) и топливо, например, водорастворимые линейные и циклические органические амины, органические кислоты и аминокислоты. При избытке топлива образуется порошок металла, который образует покрытие на керамических частицах. Если топлива недостаточно, наблюдается склонность к образованию порошка оксида металла, который образует покрытие на керамических частицах. Реакция горения завершается за короткое время (порядка секунд), при этом температура реакции достигает 1500°C.

Предпочтительно, чтобы металл, применяемый в указанном способе, представлял собой Ni, Cu, Cr, Co или Fe, например, Ni, Cu, или Fe, или сплавы, содержащие Cr, Co, Cu, Fe и Ni, например, Ni, Cu или Fe. Особенно предпочтительно применять в качестве исходного реагента нитрат никеля и/или хрома. Топливо предпочтительно представляет собой глицин.

В предпочтительном способе применяют нитрат никеля (например, в виде гексагидрата $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ и глицин $(\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH})$. Введение нитрата аммония (NH_4NO_3) в качестве дополнительного топлива иногда предпочтительно для обеспечения получения кристаллического металла.

В способе горения раствора реагенты вначале растворяют в воде. То есть, соль металла, такую как нитрат металла, например, нитрат никеля, топливо, такое как глицин, и, факультативно, нитрат аммония, растворяют в воде. Относительные количества реагентов тщательно рассчитывают для обеспечения желаемого результата (например, желаемого стехиометрического отношения, достаточного количества топлива, и т.д.).

Керамические частицы, описанные в предыдущем разделе, вводят для получения суспензии. Можно применять и другие пути получения исходной суспензии. Например, топливо можно постепенно добавлять к суспензии после введения керамических частиц. Для получения исходной суспензии можно применять любой способ.

Если желателен сплав металлов, можно применять смесь солей металлов вместо одной соли металла.

В одном из вариантов реализации отношение между растворенными реагентами и керамическими частицами выбирают так, чтобы по окончании способа слой металла или сплава металлов составлял максимум 30 мас.%. Топливо и соли металлов предпочтительно вводят одновременно.

Суспензию, содержащую керамические частицы, исходную соль (соли) металла и топливо в воде, можно высушивать в шкафу путем нагревания ниже температуры воспламенения для удаления по меньшей мере части воды, в идеале, всей воды. После высушивания образец поджигают. Воспламенение

можно обеспечить путем нагревания материала выше температуры воспламенения, что приводит к горению, которое распространяется в самоподдерживающемся режиме на всю реакционную среду. Для реакции воспламенения может быть необходима температура 500°C.

В способе горения раствора наблюдается склонность к образованию наночастиц металла (или сплава металлов). Эти наночастицы слабо агломерированы и поэтому прилипают к керамическим частицам с образованием пористого и рыхлого слоя.

Материал можно перемешивать для получения суспензии для стадии высушивания распылением (например, в воде). Во время высушивания распылением наночастицы легко разрушаются и распределяются однородно по частицам карбида кремния с образованием слоя покрытия.

На стадии высушивания распылением получают агломерированный керамический порошок, который затем подвергают термообработке, как описано выше, для обеспечения уплотнения и получения не содержащего порошка агломерированного порошкообразного сырья карбида кремния.

Стадия (iv) включает получение агломерированного дисперсного материала. Агломерацию можно осуществлять при помощи различных известных в данной области техники способов, таких как глобуляризация, сминание, перемешивание или высушивание распылением. Наиболее предпочтительно, частицы, полученные на стадии (iii), агломерируют при помощи высушивания распылением на стадии (iv).

В случае, если после способа СГР присутствует оксид металла, т.е. если $\phi < 1$ и топлива недостаточно для восстановления оксида, можно осуществлять дополнительную стадию нагревания высушенного распылением керамического порошка в печи в токе водорода для восстановления оксида до металла или сплава металлов.

Полученные частицы можно затем применять для термического напыления.

Способ восстановления покрытия из оксида металла.

В альтернативном варианте реализации покрытые металлом или сплавом металлов керамические частицы согласно настоящему изобретению могут быть получены путем восстановления слоя оксида металла на частице. Путь получения указанного слоя оксида не ограничен. Слой оксида металла можно вводить способом золя-геля или вводить путем осаждения. В одном из вариантов реализации слой оксида металла вводят согласно описанию в WO2014/068082.

Так, в предпочтительном способе согласно настоящему изобретению предложено:

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

(ii) восстановление покрытия из оксида металла до слоя металла или сплава металлов. В идеале, полученные частицы можно затем применять для термического напыления.

В предпочтительном способе согласно настоящему изобретению предложено:

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

(ii) агломерация покрытых частиц со стадии (i);

(iii) восстановление покрытия из оксида металла до слоя металла или сплава металлов. В идеале, полученные частицы можно затем применять для термического напыления.

Более предпочтительно, в способе согласно настоящему изобретению предложено:

(i) осаждение одной или более солей металлов на поверхности частицы карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, и последующее окисление указанных осажденных солей для получения слоя оксида металла на указанной частице;

(ii) факультативно, высушивание распылением покрытых частиц для получения агломерированного дисперсного материала; и

(iii) восстановление слоя оксида металла до слоя металла или сплава металлов.

Можно применять любой способ введения покрытия из оксида. Известно, как описано в WO2014/068082, что покрытие из оксида можно вводить на керамические частицы путем обжига и спекания предшествующего покрытия. Таким образом, первая стадия включает получение слоя оксида металла на керамических частицах. Способы, описанные в WO2014/068082, являются особенно подходящими и включены в настоящее описание.

Покрытие предшественника оксида можно получить путем осаждения по меньшей мере одной соли металла на субстрат керамической частицы, или путем осаждения золя по меньшей мере одной соли металла на керамические частицы. В идеале, будут присутствовать две или более соли металлов, но можно применять и одну соль металла. Подходящие частицы можно получить с использованием Y_2O_3 или MgO в качестве оксидного покрытия, поэтому можно применять только одну предшествующую соль металла. В случае карбида бора можно применять только Al_2O_3 , поэтому необходимо применять только одну соль металла.

Так, для введения слоя оксида на керамические частицы можно осуществлять обжиг неоксидного покрытия. Следовательно, применяемая соль металла предпочтительно не является оксидом. В некоторых вариантах реализации для предшествующего покрытия частиц могут подходить гидроксид или карбонат (или в идеале смесь гидроксида/карбоната). Когда предшествующее покрытие обжигают в присутствии кислорода, оно превращается в оксидное покрытие.

Обеспечение на керамических частицах покрытия из гидроксида и/или карбоната металла или другой соли можно осуществлять путем соосаждения предшественника соли металла на частицы или путем осаждения золя соли металла на керамические частицы, или путем высушивания распылением соответствующей смеси.

Так, предпочтительно, если керамические частицы вступают в контакт с 5-50 мас.%, предпочтительно, 7,5-40 мас.%, как например, 10-35 мас.%, в частности, 11-30 мас.% соли (солей) металла или золя соли металла. В некоторых вариантах реализации должно присутствовать более 10 мас.% соли (солей) металла или золя соли металла. То есть, на 1 г керамических частиц (твердых в любой несущей среде) 40 мас.% солей металла составляет 400 мг.

Металл в соли или солях, применяемых в данном способе, такой, как обсуждалось выше. Особенно предпочтительно применение Al и Y.

Противоион предпочтительно не является оксидом, но предпочтительно противоион можно превратить в гидроксид или карбонат (при необходимости), а затем в оксид в ходе способа согласно настоящему изобретению. Следовательно, предпочтительными противоионами являются нитраты, галогениды, сульфаты, сульфиды и нитриты. Также можно применять непосредственно гидроксид или карбонат. Особенно предпочтительно применение нитратов.

Чтобы гарантировать успешность операции нанесения покрытия, соль предпочтительно представляет собой соль, которая осаждается на керамических частицах, как гидроксид или карбонат, во время нанесения покрытия, или по меньшей мере превращается в указанный гидроксид или карбонат во время нанесения покрытия. Присутствие покрытия предшественника гидроксида или карбоната является главным условием последующего образования оксидного покрытия.

В другом более предпочтительном варианте реализации, предпочтительно применять смесь солей металлов в качестве предшественника оксидного покрытия. В частности, предпочтительно применять две различные соли. При применении двух солей предпочтительно, чтобы они содержали различные ионы металлов. Также предпочтительно, чтобы противоионы были одинаковыми. Так, особенно предпочтительно применение двух нитратов различных металлов.

Представляющая интерес соль (соли) металлов предпочтительно растворима в растворителе, применяющемся в указанном способе, в частности, растворима в воде.

Весьма предпочтительными солями для настоящего изобретения являются $Al(NO_3)_3$, (дает Al_2O_3), $Y(NO_3)_3$ (дает Y_2O_3). В частности, соли могут представлять собой гидраты. Предпочтительными солями являются $Al(NO_3)_3 \cdot nH_2O$; $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$; $AlCl_3 \cdot nH_2O$; $YCl_3 \cdot nH_2O$; $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$.

В идеале, если присутствуют две соли металлов, комбинация солей металлов может после обжига образовывать эвтектическую систему оксидов металлов. То есть, количества солей металлов, вводимых в керамику, можно тщательно дозировать для получения эвтектической системы. Эвтектическая система представляет собой смесь химических компонентов или элементов, которая имеет единственный состав, затвердевающий при более низкой температуре, чем любой другой состав, полученный из тех же ингредиентов. В данной области техники специалистам известны определенные комбинации солей металлов, образующих эвтектические системы. Например, при применении определенных соотношений нитрата алюминия и нитрата иттрия после обжига образуется эвтектическая система иттрий-алюминиевого гратата (ИАГ, $Y_3Al_5O_{12}$).

В первом варианте реализации предшественники оксида металла вводят на керамические частицы посредством соосаждения. Соосаждение предшественников соли (солей) металла можно осуществлять путем смешивания керамических частиц с осаждающим соединением (соединениями) в водной суспензии, такой как суспензия, содержащая от 3 до 10 мас.% сухих веществ, предпочтительно около 5 мас.% Суспензию можно перемешивать для разрушения агломератов и для гомогенизации и диспергирования керамических частиц.

Перемешанную суспензию можно нагревать до 50-100°C, предпочтительно, около 90°C, для содействия осаждению. Растворы эвтектических солей металлов можно вводить в перемешанную суспензию в любом порядке. Однако предпочтительным является способ обратного титрования, в котором эвтектические соли вводят в управляемом порядке. Предпочтительно применение осаждающего соединения, чтобы обеспечить активацию осаждения гидроксида или карбоната, который в идеале образует покрытие на частицах карбида кремния в ходе описанного способа.

Альтернативно, соли металлов, осадитель и частицы можно соединять и высушивать распылением для введения покрытия на частицы, в частности, при применении в качестве осадителя слабой кислоты. Высушивание распылением может обеспечивать более сферические частицы и, следовательно, лучшую сыпучесть.

Таким образом, наиболее важным для успешного нанесения покрытия является присутствие "осаждающего" соединения, которое обеспечивает возможность осаждения солей металлов на керамические частицы. Указанное соединение представляет собой слабую кислоту или слабое основание. Осаждающее соединение может присутствовать в мольном отношении, примерно в 1-30 раз, предпочтительно, 3-30 раз, как например, 5-30 раз превышающем количество присутствующей соли (солей) металла, предпочтительно, в 6-20 раз, в частности, 5-10 раз, как например, 8-10 раз.

Если применяют слабую кислоту, мольное отношение осадителя к общему содержанию катионов металла предпочтительно составляет 1 к 3. При применении слабого основания идеальное мольное отношение осадителя к общему содержанию катионов металлов составляет 6 к 8.

В некоторых вариантах реализации предпочтительно, чтобы осаждающее соединение присутствовало в таком количестве, чтобы среда была щелочной, например, pH 9-11. В идеале, в ходе способа нанесения покрытия pH суспензии равен 9 или более при применении в качестве осадителя слабого основания. При применении слабой кислоты значения pH могут составлять от 1 до 2.

Представляющими интерес осаждающими соединениями являются слабые кислоты, такие как алкановые кислоты (этановая кислота, метановая кислота), HF, муравьиная кислота и органические кислоты, такие как лимонная кислота. Особенно предпочтительным является применение лимонной кислоты. Альтернативно, предпочтительными соединениями являются слабые основания, такие как гидроксид аммония, алкиламины, в частности, мочевины, раствор аммиака и гидрокарбонаты, такие как гидрокарбонат аммония. В идеале, осаждающее соединение растворимо в воде. Особенно предпочтительно применение мочевины или гидрокарбоната аммония.

Если частицы высушивают распылением, предпочтительно, чтобы осаждающее соединение представляло собой слабую кислоту, такую как лимонная кислота, которая позволяет получить наилучшие готовые агломерированные порошки SiC по сравнению с применением слабого основания.

В другом варианте реализации покрытие оксида металла получают путем осаждения золя соли металла, такого как золь гидроксида. Керамические частицы смешивают с золем соли металла с образованием смешанной суспензии, такой как суспензия с общим содержанием сухих веществ от 3 до 20 мас.%, как например, от 3 до 10 мас.% керамических частиц, например, около 5 мас.% или 10 мас.% керамических частиц. Растворителем предпочтительно является вода. Снова можно применять перемешивание для гомогенизации суспензии. Затем вводят осаждающее соединение в управляемом порядке, предпочтительно при помощи титрования, для содействия осаждению слоя золя соли металла на керамических частицах. Нагревание смешанной суспензии и контроль pH являются теми элементами способа, которые определяют успешное осаждение золя соли металла. Предпочтительно нагревать суспензию от 50 до 100°C, предпочтительно около 90°C, для содействия способу. Величину pH можно поддерживать меньше 2 при применении слабой кислоты или 9 или более, такую как от 9 до 11, при применении слабого основания.

Предпочтительными предшественниками золя металла являются неорганические соли металлов или металлоорганические соединения, такие как алкоксиды металлов, бёмит $[\text{AlO}(\text{OH})]$ или основной карбонат иттрия $[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$.

Количество осажденного вещества зависит от количества солей металлов или золя солей металлов, введенных согласно мольному отношению в пересчете на массовые проценты. Чем больше соли (солей) применяют в системе, тем толще образующееся покрытие.

Указанный способ протекает при комнатной температуре. Однако температура активации осаждения предпочтительно составляет от 50 до 100°C. Для гидрокарбоната аммония предпочтительна температура около 50°C. Для мочевины и лимонной кислоты предпочтительная температура составляет около 90°C. Давление также может быть атмосферным.

Может быть необходимо применять диспергатор в смешанной суспензии для диспергирования керамических частиц и предотвращения агломерации в присутствии осадителя и во время введения соли (солей) металлов. Можно применять традиционные органические диспергаторы. Следовательно, диспергатор представляет собой поверхностно-активный материал нереакционноспособного типа.

Не ограничиваясь никакой теорией, авторы настоящего изобретения предполагают, что осаждающее соединение служит причиной того, что исходные соли металлов, такие как нитрат, вступают в реакцию, например, с соответствующими солями гидроксида и карбоната. Возможно, указанные соли осаждаются на поверхности керамических частиц и превращаются в оксид в ходе обжига.

Следовательно, указанный способ обеспечивает получение покрытия, такого как гидроксидное или карбонатное покрытие, на керамических частицах. Поскольку соли металлов предпочтительно растворимы в воде, полагают, что в суспензии не будет содержаться частиц свободных солей металлов. Кроме того, предпочтительно, чтобы осаждающее соединение было растворимо в воде. Поэтому не должно быть частиц, образованных из соли металла или осаждающего соединения.

В одном из вариантов реализации применяют золь металла, такой как бёмит $[\text{AlO}(\text{OH})]$, в способах осаждения или получают в ходе способа осаждения. Частицы, такие как частицы карбида кремния, соответственно, смешивают с предшественником золя металла. Затем вводят путем титрования осаждающее соединение, в идеале, до достижения pH суспензии от 9 до 11.

В наиболее предпочтительном варианте реализации в способе согласно настоящему изобретению применяют смесь $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{Y}(\text{NO}_3)_3$. Мольное отношение указанных солей металлов может составлять 5:3, поскольку указанное соотношение образует эвтектическую систему и позволяет получить после обжига и спекания иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ).

После создания покрытия частицы можно отфильтровать от остальной суспензии, и частицы высушивают, предпочтительно высушивают распылением, с использованием традиционных способов лиофи-

лизации. Частицы с покрытием, полученные на указанной стадии, обладают склонностью к образованию агломератов и могут иметь диаметр частиц 10 микрон или более, как например, 15 микрон или более, такой как от 20 до 50 микрон.

Получение агломерированного дисперсного материала также можно обеспечить при помощи различных известных в данной области техники способов, таких как глобуляризация, сминание, перемешивание или высушивание распылением. Наиболее предпочтительно, частицы с покрытием агломерируют при помощи высушивания распылением.

При применении гидрокарбонатного осадителя предпочтительно высушивать частицы распылением, хотя традиционное высушивание в шкафу также возможно. В то же время при применении в качестве осадителя мочевины, частицы с покрытием предпочтительно высушивают в шкафу перед последующей обработкой (такой как обжиг, спекание, просеивание и т.д.).

В способе соосаждения с использованием ГКА высушивание распылением можно проводить сразу после способа титрования, без фильтрования. Однако при осаждении с использованием мочевины предпочтительно проводят фильтрование и объединяют фильтрат с чистой дистиллированной водой (и факкультативно добавками ПВС и ПЭГ). Содержание сухих веществ можно повысить до 20-40 мас.% для снижения стоимости высушивания.

Затем частиц с покрытием обжигают. Обжиг можно проводить при традиционных температурах с использованием традиционных методик. Предпочтительна температура от 400 до 800°C, как например, 500-600°C. Также возможна температура до 1200°C, как например, от 900 до 1000°C, но менее предпочтительна. Способ осуществляют на воздухе, чтобы обеспечить окисление гидроксида с образованием оксидного покрытия.

После обжига частицы можно спекать. Спекание покрытых оксидом частиц SiC предпочтительно проводят в печи в атмосфере аргона, при температуре до 2000°C, такой как до 1750°C. В идеале, спекание проводят при температуре от 1000°C до 2000°C, такой как от 1300°C до 1800°C.

Диаметры частиц после обжига и спекания составляют от 20 до 100 микрон.

Полагают, что покрытые оксидом металла керамические частицы согласно настоящему изобретению будут содержать по меньшей мере 5 мас.%, как например, по меньшей мере 10 мас, предпочтительно, по меньшей мере 20 мас.% оксидного покрытия. Оксидное покрытие в идеале составляет от 11 до 40 мас.% от общей массы керамических частиц, или от 10 до 30 мас.%. Массовый % покрытия на частицах SiC можно рассчитать количественно по данным РДА при помощи способа Ритвельда.

Толщина оксидного покрытия на керамических частицах может предпочтительно составлять от 50 до 200 нм. В целом, несомненно, возможно, что на более крупных частицах будет присутствовать более толстое покрытие.

Авторы настоящего изобретения полагают, что покрытие будет образовывать полное покрытие вокруг керамической частицы. Любой разрыв в покрытии может представлять собой возможность разложения. Следовательно, можно считать, что покрытия согласно настоящему изобретению являются непрерывными. То есть, даже если существует возможность разрушения оксидного покрытия, например, в ходе способов изготовления или термического напыления, все еще может быть достигнут желаемый результат. В ходе термического напыления покрытие плавится. Следовательно, покрытие может закрыть любые разрывы в покрытии во время соединения между собой слоев материала, нанесенного напылением.

Следует учесть, что после высушивания распылением и до обжига и спекания могут присутствовать некоторые связующие (добавки), известные в данной области техники для обеспечения успешного способа высушивания распылением. Поливиниловый спирт (ПВС) можно вводить для содействия агломерации для создания порошка круглой формы. ПЭГ можно вводить для улучшения подвижности суспензии и предотвращения закупорки распылительной головки, и для обеспечения легкой транспортировки высушенного распылением порошка, и так далее.

Способ согласно настоящему изобретению позволяет получить агломерированные и спеченные керамические порошки, содержащие, в числе прочего, покрытие из иттрий-алюминиевого граната на каждой керамической частице.

Частицы керамики с покрытием из оксида металла затем подвергают воздействию восстановительной атмосферы для превращения покрытия из оксида металла в металлическое покрытие.

Восстановление оксида металла.

Восстановление оксида металла предпочтительно проводят просто путем нагревания частиц в печи в присутствии графита или газообразного H₂ при температурах ниже температуры плавления металла или сплава металлов, но предпочтительно осуществляют путем воздействия на частицы газообразного водорода.

Термическое напыление.

Затем покрытые металлом или сплавом металлов керамические частицы можно наносить на субстрат способом термического напыления. Можно применять различные методики термического напыления, такие как методики, основанные на горении (например, газопламенное напыление или высокоскоростное газопламенное напыление (ВСГН)), детонации (при помощи детонационной горелки или высоко-

частотной детонационной горелки) или электрическом/плазменном напылении (атмосферное плазменное напыление, плазменное напыление в среде низкого давления или плазменное напыление в вакууме). Предпочтительные методики напыления включают применение высокочастотной детонационной горелки, методику ВСГН или атмосферное плазменное напыление. Указанные методики хорошо известны, и их полное описание не включено в настоящую заявку.

Предпочтительным является применение устройства для высокоскоростное газопламенное напыление (ВСГН). Напыление способом ВСГН включает смесь газообразного или жидкого топлива и кислорода, которую подают в камеру сгорания, в которой они воспламеняются и непрерывно сгорают. Полученные горячие газы под давлением, близким к 1 МПа, выходят через головку и распространяются прямо в пределах сектора. Скорость струи на выходе из резервуара (>1000 м/с) превышает скорость звука. Сырье впрыскивают в поток газов, который ускоряет порошок до 800 м/с. Поток горячих газов и порошка направляют на поверхность, на которую наносят покрытие. Порошок частично плавится в струе и осаждается на субстрат.

В случае детонационной системы предпочтительным является применение высокочастотной импульсной детонационной горелки, подробно описанное в US6745951. Детонационная горелка для термического напыления состоит из камеры сгорания и резервуара с вводами для топлива и окислителя. Также предусмотрены одна или более запальных свечей для детонации смеси топлива и окислителя и один или более инжекторов для введения в резервуар продукта.

В способах плазменного напыления наносимый материал вводят в струю плазмы, выходящую из плазменной горелки. В указанной струе, температура которой составляет порядка 10000 К, материал плавится и продвигается к субстрату. Там расплавленные капельки расплющиваются, быстро затвердевают и образуют отложения.

Субстрат, на который наносят покрытие способом термического напыления, не ограничен и может представлять собой любой интересующий специалистов субстрат. Авторы настоящего изобретения проявили особый интерес к напылению частиц на металлические субстраты, такие как углеродистая сталь, нержавеющая сталь, содержащие Ni суперсплавы, алюминий, и т.д. Однако также могут представлять интерес композиционные материалы, такие как композит с керамической матрицей (КМК) или композит с углеродной матрицей. Также возможно напыление на керамические и полимерные субстраты.

Толщина покрытия на субстрате может варьироваться в зависимости от параметров и системы термического напыления. Возможна толщина от 10 до 1000 микрон, предпочтительно, от 100 до 300 микрон. Следует учесть, что может потребоваться многократное применение способа осаждения для получения более толстых покрытий.

Полученные на субстрате покрытия обладают превосходными свойствами износостойкости и коррозионной стойкости. В целом, покрытия после напыления шероховатые ($Ra = 4,2$ микрон). Для улучшения характеристик износа может быть необходима механическая обработка деталей после напыления до достижения желаемой гладкости поверхности при помощи таких способов, как шлифовка, полировка, финишная обработка, и т.д.

Для максимизации эффективности способа термического напыления может требоваться подготовка поверхности к покрытию. Поверхность субстрата должна быть чистой. Также ее можно обработать пескоструйным или подобным способом для создания неровной поверхности, улучшающей адгезию покрытия в ходе термического напыления.

Ниже настоящее изобретение будет дополнительно описано со ссылками на следующие неограничительные примеры.

Пример 1.

1. Способ нанесения Ni покрытия путем химического восстановления.

Предварительная обработка:

а. Для очистки и активации поверхности и обеспечения контакта SiC с металлическим никелем, который будет последовательно прилипать и начинать нарастать.

Обрабатывали смесью растворов 0,5 г бензотриазола в 0,5 л деионизированной воды + 20-30 мл HF (40%) и 60-70 мл азотной кислоты (65%) в течение 30 мин.

б. Для активации поверхности SiC, к которой металлический никель может прилипать и начинать нарастать в ходе химического восстановления.

Обрабатывали 20% раствором KOH в течение 30 мин при 80°C

Обрабатывали 20% раствором NaOH в течение 30 мин при 80°C

Частицы SiC диспергировали в указанных растворах и подвергали ультразвуковому воздействию или перемешиванию при помощи магнитной мешалки. Через 30 мин раствор фильтровали для сбора обработанных частиц SiC.

Сенсибилизация и активация:

Сенсибилизацию обеспечивали путем обработки частиц SiC водным раствором SnCl_2 (10 г/л) + HCl (30 мл/л) при 40°C в течение 15-30 мин.

Активацию обеспечивали путем обработки частиц SiC водным раствором PdCl_2 0,25 г/л + HCl (3 мл/л) при 40°C в течение 15-30 мин.

Способ нанесения никелевого покрытия путем химического восстановления,

а. Формула

Химикаты	Формула	Концентрация (г/л)	Молярность
Сульфат никеля	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25	0,100
Гипофосфит натрия	NaH_2PO_2	20	0,190
Цитрат натрия	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	20	0,080
Ацетат натрия	NaAc	5	0,060
Гидроксид натрия	NaOH	Регулировка pH	-

б. Параметры:

Перемешивание: 300 об/мин

Температура: 80°C

pH: 10

время: 60 - 120 мин

Результаты:

а. Нанесение никелевого покрытия путем химического восстановления на частицы SiC (средний диаметр 0,8 мкм) без предварительной обработки - результаты показаны на фиг. 1. Наблюдается металлический никель.

б. Нанесение никелевого покрытия путем химического восстановления на частицы SiC (средний диаметр 0,8 мкм) с предварительной обработкой раствором 20% KOH в течение 30 мин при 80°C - результаты показаны на фиг. 2. Наблюдается металлический никель.

Пример 2: Нанесение покрытия плазменным напылением.

Порошок, полученный в способе горения (фиг. 3 и 4) наносили плазменным напылением на субстрат из нержавеющей стали с использованием устройства для атмосферного плазменного напыления, с использованием следующих параметров:

Расход газа: 40 ст. л/мин Ar плюс 12 ст. л/мин H_2 (ст. л/мин = стандартных литров в минуту)

Интенсивность: 600 А Расстояние от горелки до субстрата: 70 мм Порошки подавали при помощи питающего диска Thermico CPF-2 с использованием газа-носителя азота 20 ст. л/мин, со скоростью вращения диска 10 об/мин. Число проходов горелки по субстрату: 4×6 секунд.

После осаждения образцы покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии поперечного сечения образцов показали структуру, приведенную на фиг. 5. Типичная структура, в которой металлическая матрица (показанная как более яркая область) окружала карбид кремния (показанный как более темная область), была такой, которую ожидали получить в результате осаждения данного порошкового сырья. Также на микрофотографии ясно видны большие количества пор, которые характерны для способа плазменного напыления.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Композиция для термического напыления на субстрат, содержащая агломерат покрытых металлом или сплавом металла частиц, содержащих:

(i) 65-95 мас.% внутренней сердцевины из карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора; и

(ii) 5-35 мас.% внешнего слоя из металла или сплава металла;

где внутренняя сердцевина каждой из указанных частиц имеет диаметр от 50 до 5000 нм;

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда; и

где средняя толщина металлического слоя на указанных частицах находится в диапазоне от 50 до 300 нм.

2. Композиция по п.1, в которой сплав металла представляет собой сплав переходного металла первого ряда с В или Si.

3. Композиция по п.1, в которой внешний слой (ii) указанных частиц выбран из группы, состоящей из: Ni, NiCo, NiCr, NiSi, FeSi, CoSi, NiTiCr, NiTiCrBSi, NiB, Co, CoCr, Fe и FeCr.

4. Композиция по любому из пп.1-3, в которой агломерат покрытых металлом или сплавом металла частиц имеет средний диаметр частиц в диапазоне 10-100 мкм.

5. Способ покрытия субстрата покрытыми металлом или сплавом металла частицами по любому из пп.1-4, включающий:

(i) термическое напыление покрытых металлом или сплавом металла агломерированных частиц как указано в пп.1-4 на субстрат для получения покрытия на субстрате.

6. Способ получения покрытых металлом или сплавом металла частиц по любому из пп.1-4, включающий следующие стадии:

(i) обработку частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора для обеспечения центров нуклеации на поверхности указанных частиц;

(ii) нанесение слоя металла или сплава металла на частицы со стадии (i) способом химического восстановления для обеспечения частиц, покрытых металлом или сплавом металла;

(iii) получение агломерированного дисперсного материала, содержащего покрытые металлом или сплавом металла частицы;

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда; и

где стадия (i) включает стадию обработки керамических частиц последовательно или одновременно растворами Sn(II) и Pd(II).

7. Способ по п.6, где сплав металла представляет собой сплав переходного металла первого ряда с В или Si.

8. Способ по пп.6 или 7, в котором агломерированный дисперсный материал термически обработан.

9. Способ по пп.6 или 7, в котором стадия (i) включает стадию удаления слоя оксида с керамических частиц путем обработки указанных керамических частиц сильной кислотой.

10. Способ по пп.6 или 7, в котором стадия (i) включает первую стадию (i)(a) обработки керамических частиц заряженным полиэлектролитом и вторую стадию (i)(b) обработки частиц со стадии (i)(a) источником Pd(II).

11. Способ по любому из пп.5-10, в котором указанный формируемый на керамике слой металла или сплава металла представляет собой Ni или сплав Ni.

12. Способ по любому из пп.5-11, в котором агломерированный дисперсный материал, полученный после стадии (iii), имеет средний диаметр агломерированных частиц от 10 до 100 микрон.

13. Способ получения покрытых металлом или сплавом металла частиц по любому из пп.1-4, включающий следующие стадии:

(i) суспендирование керамических частиц карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора в водном растворе топлива и по меньшей мере одной соли металла, содержащей окислительный противоион для обеспечения смеси;

(iia) нагревание смеси до температуры ниже температуры воспламенения для удаления по меньшей мере части воды; и

(iib) нагревание по меньшей мере части смеси до температуры воспламенения для обеспечения покрытых металлом или сплавом металла керамических частиц;

(iii) получение агломерированного дисперсного материала покрытых металлом или сплавом металла керамических частиц; и

(iv) термообработку агломерированного дисперсного материала;

где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда;

где топливо представляет собой водорастворимый органический амин, органическую кислоту или аминокислоту; и

где окислительный противоион представляет собой нитрат, сульфат, хлорид, карбонат или ацетат.

14. Способ по п.13, где сплав металла представляет собой сплав переходного металла первого ряда с В или Si.

15. Способ по пп.13 или 14, в котором металл на стадии (i) представляет собой Ni.

16. Способ по любому из пп.13-15, в котором в суспензии, полученной на стадии (i), содержится нитрат аммония.

17. Способ по любому из пп.13-16, в котором стадия (iv) включает нагревание по меньшей мере части смеси до температуры в диапазоне от 1000 до 2000°C.

18. Способ получения покрытых металлом или сплавом металла частиц по любому из пп.1-4, включающий следующие стадии:

(i) осаждение одной или более солей металлов на поверхности керамической частицы карбида кремния, нитрида кремния, карбида бора или нитрида бора, и последующее окисление указанных осажденных солей с получением покрытия из оксида металла на указанной керамической частице;

(ii) получение агломерированного дисперсного материала покрытых оксидом металла керамических частиц;

(iii) восстановление покрытия из оксида металла до покрытия из металла или сплава металла;

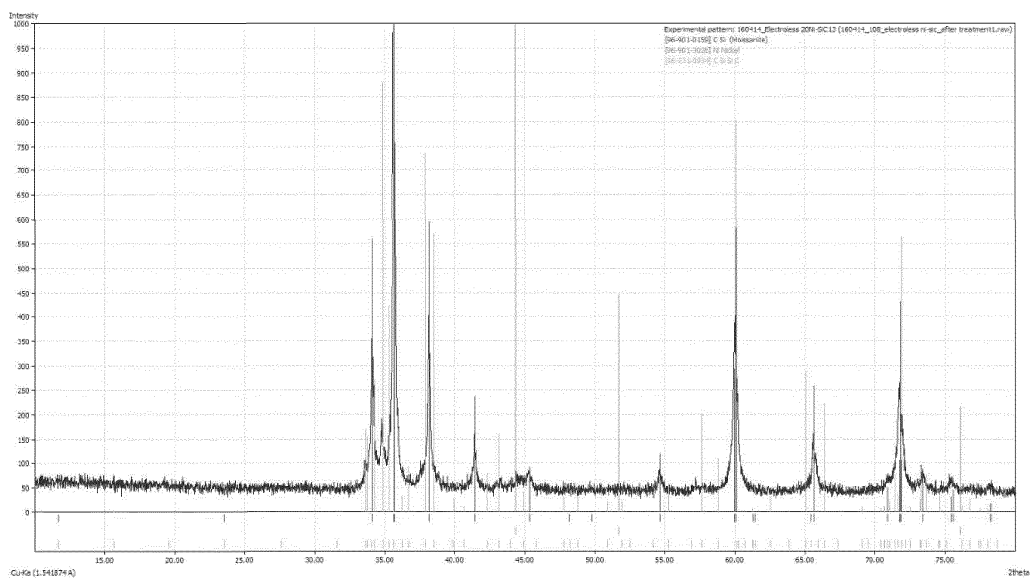
где металл или сплав металла представляет собой переходный металл первого ряда или сплав переходного металла первого ряда.

19. Способ по п.18, где сплав металла представляет собой сплав переходного металла первого ряда с В или Si.

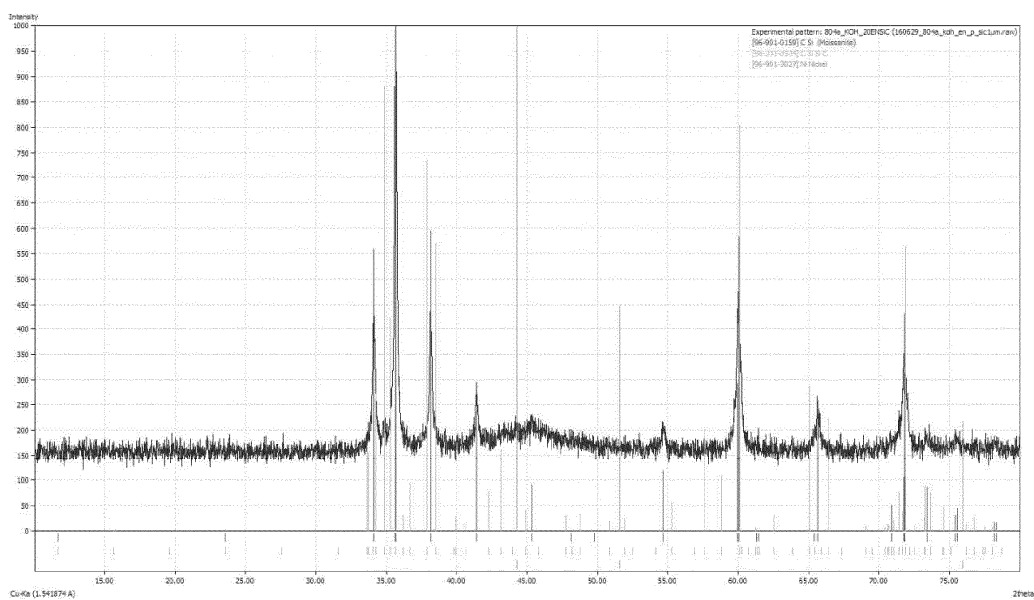
20. Способ по пп.18 или 19, в котором стадию (i) осуществляют путем осаждения соли Ni(II) и, в случае сплава Ni, соосаждения соли Ni(II) и соли другого образующего сплав элемента, на керамические частицы.

21. Способ по любому из пп.5-20, в котором указанная частица содержит SiC.

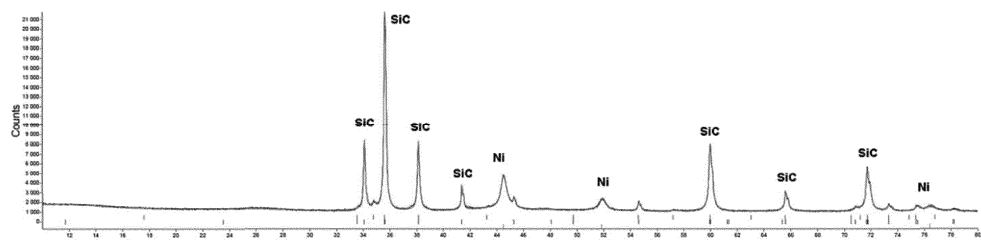
043995



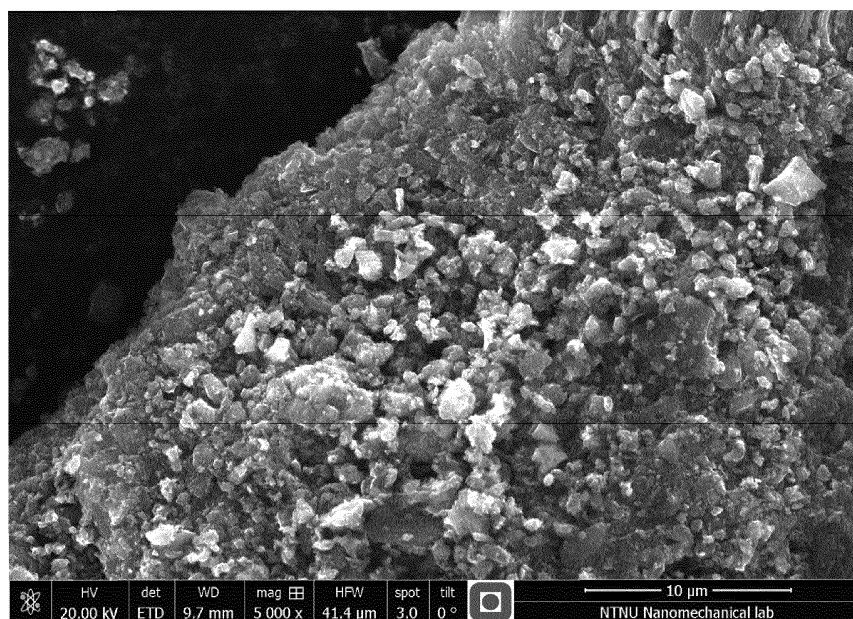
Фиг. 1



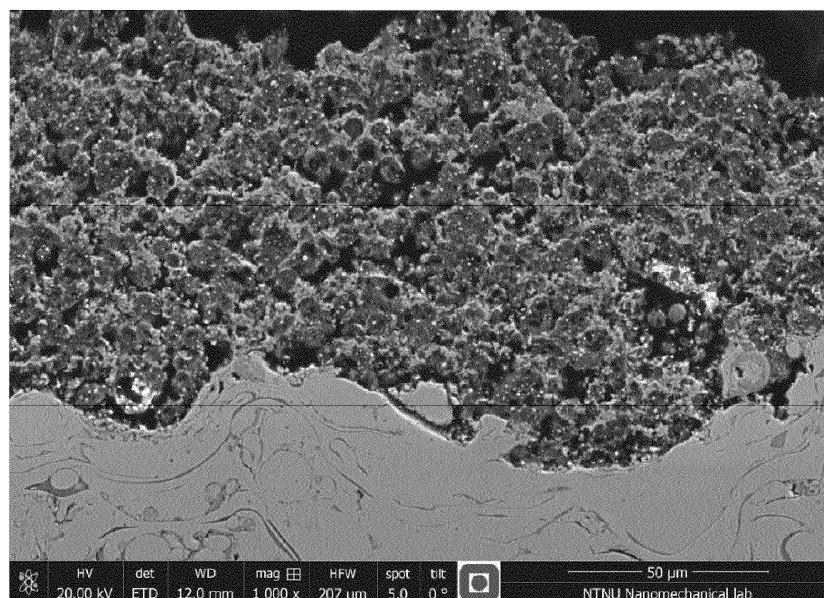
Фиг. 2



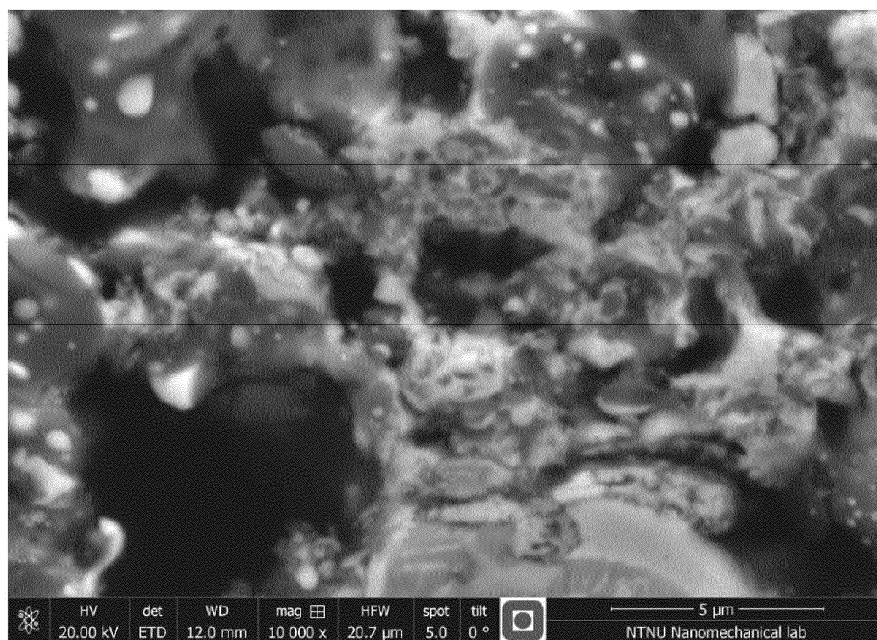
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2