



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123396** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)
C23C 16/00
B23K 35/36 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2017 10249	(72) Винахідник(и): Дмитрик Віталій Володимирович (UA), Семенов Олександр Володимирович (UA), Пацюк Сергій Трохимович (UA), Глушко Альона Валеріївна (UA), Соболь Олег Валентинович (UA), Григоренко Світлана Георгіївна (UA)
(22) Дата подання заявки: 23.10.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 01.04.2021	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.04.2019, Бюл.№ 8	(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 31.03.2021, Бюл.№ 13	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA a200800759, 27.07.2009 UA a201702150, 11.09.2017 UA a201701040, 11.09.2017 UA 105396 C2, 12.05.2014 JP H11314985 A, 16.11.1999 US 4124737 A, 07.11.1978 WO 2016104291 A1, 30.06.2016 RU 2402633 C1, 27.10.2010 RU 2569610 C2, 27.11.2015

(54) ТЕРМОСТІЙКЕ ПОКРИТТЯ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі машинобудування.

Термостійке покриття виконано двошаровим. Перший перехідний шар, крім матеріалу поверхні, вуглецю і кремнію додатково містить нікель 9-12 ат. % і кобальт 12-14 %. Другий зовнішній шар є сумішшю карбідів, ат. %: титану - 10-15, хрому - 30-35, молібдену - 6-12, кремнію - 8-19, танталу - 17-23, а також кобальт - 7-8. Також заявлено спосіб одержання вказаного термостійкого покриття.

Термостійке покриття забезпечує підвищення стабільності процесу зварювання і зменшення в металі шва зварних з'єднань вихідних дефектів (шлакових включень).

UA 123396 C2

Винахід стосується зварювального обладнання, зокрема термостійких покриттів сопел і струмопідвідних мундштуків (СМ) зварювальних пальників роботів, автоматів та напівавтоматів, для захисту від приварювання та налипання до робочих поверхонь сопел і СМ бризок розплавленого металу, які утворюються в процесі механізованого зварювання в середовищі CO_2 та його сумішах.

Відоме термостійке двошарове керамічне покриття [Пат. України № 18531, C23C 14/06], до складу якого вводять від 4 до 16 мас. % Al_2O_3 . При цьому склад Y_2O_3 складає 2-12 мас. %, ZrO_2 залишкове, що дозволяє знизити газопроникність кераміки, підвищити її товщину і термостійкість. В покритті відношення товщин внутрішнього пористого і зовнішнього щільного керамічного шару складає 0,3-20,0.

Відоме термостійке покриття забезпечує високий ступінь захисту від налипання та приварювання бризок розплавленого металу до робочих поверхонь сопел і струмопідвідних мундштуків. Однак внутрішній пористий керамічний шар має низький рівень адгезії до торцевої поверхні мідних сопел і тому його суцільність в умовах термоцикування в процесі зварювання порушується, в покритті утворюються тріщини, які призводять до руйнування покриття.

Відоме зносостійке іонно-плазмове покриття [Пат. України № 31869, C23C 14/06], яке має у своєму складі молібден і мідь, при такому співвідношенні компонентів, мас. %: Мо - 80-90; Cu - 10-20. Однак в умовах циклічного зварювального нагрівання в процесі зварювання деталей великих товщин, покриття зазнає руйнування і його частки відокремлюються від поверхні сопел і струмопідвідних мундштуків (СМ), що сприяє зменшенню терміну їх експлуатації.

Відоме теплозахисне покриття на основі діоксиду цирконію і спосіб його одержання [Пат. України № 25126, C23C 14/00], яке має прошарки, до складу яких входить оксид алюмінію і стабілізований діоксин цирконію, при цьому склад оксиду алюмінію у зовнішньому керамічному шарі складає від 0,5 до 8 % за масою, а стабілізатор діоксиду цирконію, який вибрали із групи, що включає оксид ітрію, оксид церію, оксид кальцію, оксид магнію, оксид індію, оксид ітербію, оксид скандію, які взяли окремо або в суміші так, що склад стабілізатора у стабілізованому діоксині цирконію складає від 1 до 20 об. %. Водночас відомий склад покриття в умовах нагрівання при зварюванні кільцевих швів трубопроводів енергетичного обладнання, що мають товщину стінки 50-60 мм, характеризується відносно низьким рівнем зчеплення з робочими поверхнями сопел і СМ. І тому при видаленні налиплих бризок металу, разом з такими бризками відриваються частки захисного покриття, що викликає його руйнування.

Відоме термостійке покриття [Пат. України № 65027, B23K 35/36], яке виконано двошаровим, при цьому перехідний шар крім матеріалу поверхні містить вуглець і кремній, а зовнішній шар являє собою карбід кремнію чи легований карбід кремнію. В потік, що осаджується, вводять іони кремнію і легуючі домішки. Осадження потоку здійснюють протягом часу, необхідного для одержання покриття заданої товщини.

Однак при багаторазовому механічному видаленні налиплих бризок (понад 190 операцій), при наявності макропошкоджуваності покриття, бризки відокремлюються від поверхні сопел чи СМ разом із частками їх покриття, що викликає руйнування покриття.

Наявність пошкоджуваності покриття сприяє підвищенню інтенсивності приварювання та налипання бризок розплавленого металу до робочих поверхонь сопел та СМ, що викликає зменшення терміну їх експлуатації. Попадання бризок і часток покриття в розплавлений метал зварювальної ванни зумовлює в металі шва наявність шлакових включень і сприяє пошкоджуваності металу шва в процесі довготривалої експлуатації зварних з'єднань.

Як найближчий аналог нами вибраний останній із аналогів.

В основу дійсного винаходу поставлена задача розробки термостійкого покриття і способу його одержання для збільшення терміну експлуатації сопел і СМ та покращення якісних характеристик металу шва зварних з'єднань. Збільшення терміну експлуатації мідних сопел і СМ досягається шляхом підвищення рівня адгезії покриття до їх робочих поверхонь, а також збільшення опору руйнуванню покриття при вилученні налиплих бризок розплавленого металу та зниження інтенсивності налипання самих бризок.

Вирішення поставленої задачі забезпечується тим, що термостійке покриття з твердого вуглецевмісного матеріалу, яке виконано двошаровим, перший перехідний шар крім матеріалу поверхні містить нікель (9-12 %) і кобальт (12-14 %), а другий зовнішній шар являє собою суміш карбідів: титану, 10-15 %; хрому, 30-35 %; молібдену, 6-12 %; кремнію, 19-8 %; танталу, 23-17 %; і кобальту в чистому вигляді, 7-8 %.

Вирішення поставленої задачі забезпечується і тим, що в способі одержання термостійкого покриття, який включає попередню обробку поверхонь сопел і СМ, а також її орієнтацію стосовно падаючого потоку часток, які осаджують, відповідно до винаходу, формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку іонів вуглецю і кремнію, в який додатково

вводять іони нікелю (9-12 %) і кобальту (12-14 %). Після формування першого перехідного шару у зазначений потік, з якого виключають подачу іонів нікелю, вводять додатково іони титану, хрому, молібдену, кремнію і танталу, що забезпечує формування другого захисного шару, як композиції карбідів TiC (10-15 %), хрому (30-35 %), молібдену (6-12 %), кремнію (19-8 %) і танталу (23-17 %), а також атомів кобальту (7-8 %).

Введення в потік іонів вуглецю і кремнію іонів кобальту і нікелю, які осаджують, забезпечує одержання першого перехідного шару, який складається з суміші атомів міді, кремнію, вуглецю кобальту та нікелю, що плавно переходить у другий захисний шар, який являє собою композицію карбідів титану (10-15 %), хрому (30-35 %); молібдену (6-12 %), кремнію (8-19 %), танталу (17-23 %) і атомів кобальту. В результаті одержують суцільну механічну суміш карбідів зв'язаних атомами кобальту, яка забезпечує високі фізико-хімічні та механічні властивості покриття.

Завдяки наявності композиції карбідів, зв'язаних атомами кобальту, до запропонованого високоміцного термостійкого покриття, в процесі дугового зварювання в середовищі вуглекислого газу, майже не прилипають бризки розплавленого металу, а ті бризки, що прилипли, легко відокремлюються без порушення суцільності покриття. Прилипання бризок розплавленого металу до робочої поверхні захисного покриття забезпечується тільки капілярними силами і тому рівень адгезії бризок до поверхні є низьким, а налипли бризки легко відокремлюються від робочої поверхні сопел і СМ стисненим повітрям, що не викликає руйнування покриття.

Експериментально встановлено, що при введенні в потік іонів нікелю, які осаджують, в кількості меншій за 9 % або більшій за 12 порушується когерентність на міжатомному рівні між першим шаром і поверхнею сопел чи СМ. При введенні в потік іонів кобальту, які осаджують, в кількості меншій за 12 % або більшій за 14 порушується когерентність на міжатомному рівні між першим перехідним та другим зовнішнім захисним шаром. Зниження рівня когерентності першого перехідного шару до поверхні сопел чи СМ, а також когерентності між першим перехідним і другим захисним шаром обумовлює підвищенню ступеня пошкоджуваності покриття в процесі експлуатації.

Наявність у другому зовнішньому шарі атомів кобальту в кількості 7-8 % забезпечує високій рівень когерентності між кристалічними ґратками карбідів титану, хрому, молібдену, кремнію і танталу, а також атомами кобальту з однією сторони та атомами титану, кремнію, кобальту, нікелю і міді, що входять до першого перехідного шару, - з другої. Зниження рівня когерентності викликає зменшення міжатомних сил зчеплення між атомами кристалічних ґраток наведених карбідів і атомів кобальту, зумовлює порушення суцільності покриття, його викришування та сприяє відокремленню часток зовнішнього шару покриття.

При введенні кобальту в другий захисний шар у кількості, більшій за 8 %, міцність покриття зменшується і його частки відокремлюються при видаленні налиплих бризок, інтенсивність налипання бризок розплавленого металу буде збільшуватися, що викликає, відповідно, необхідність їх більш частого видалення механічними способами. Таке видалення зумовлює утворення в покритті мікро- і макротріщин, які забезпечують його прискорене руйнування.

При введенні кобальту в другий захисний шар у кількості, меншій за 7 %, когерентність між карбідними фазами і прошарками кобальту буде зменшуватися, що сприяє утворенню мікротріщин та їх розвитку і призводить до прискорення пошкоджуваності та руйнування покриття.

В процесі дугового зварювання мідні сопла і СМ, які не охолоджуються, нагріваються до температур, близьких до 300-400 °С. Їх нагрівання сприяє налипанню, а також вварюванню у поверхню сопел чи СМ бризок розплавленого металу, температура яких є близькою до 1700-1900 °С. Введення в другий захисний шар карбідів титану, хрому, молібдену, кремнію і танталу, а також атомів кобальту (7-8 %) забезпечує зниження рівня механічних напружень у зовнішньому захисному шарі покриття, що призводить до значного підвищення термостійкості та міцності самого покриття. Наявність в потоці атомів нікелю і кобальту, які осаджують, сприяє підвищенню рівня адгезії покриття до поверхні сопел чи СМ, що дозволяє покриттю витримати механічні та термічні навантаження в інтервалі температур 300-400 °С та забезпечує підвищення терміну напрацювання покриття.

Матеріалом сопел і СМ є мідь і тому на її поверхні при формуванні першого перехідного шару не утворюються карбіди і силіциди. Для отримання високого рівня адгезії покриття з поверхнею сопел чи СМ спочатку формують перший перехідний шар. Перехідний шар формують шляхом перемішування атомів поверхні при взаємодії потоку іонів вуглецю, кремнію, нікелю і кобальту з атомами міді (поверхня сопел чи СМ). При цьому виникає невелика кількість

хімічних сполук (близько 5-7 %) силіцидів і карбідів, чому сприяє взаємодія "гарячих атомів", які не утворюються при звичайних умовах.

Короткочасна термостійкість запропонованого покриття складає близько 2214-2322 °С.

Таблиця

Тривалість експлуатації сопел з термостійким покриттям

Типи захисних покриттів	Термін безперервного напрацювання, год. (до зачистки покриття від налиплих бризок)	Загальний термін напрацювання покриття, год.
Запропоноване термостійке покриття	5,8	1870
Пат. України № 18531	3,8	1500
Пат. України № 31869	4,3	1700
Пат. України № 25126	5,0	1850
Пат. України № 65027	5,5	1860

5

Із наведеної таблиці випливає, що запропоноване покриття характеризується збільшенням терміном напрацювання в порівнянні з відомими покриттями. Таким чином забезпечується зниження собівартості виготовлення зварних з'єднань.

Запропоноване захисне покриття забезпечує збільшення терміну служби сопел і СМ у 1,7-3,9 рази при порівнянні з відомими покриттями.

10

Приклад одержання запропонованого термостійкого покриття. Спочатку робочу поверхню мідного сопла або мідного СМ очищають у вакуумі (10^{-3} - 10^{-4} Па) іонним травленням пучком іонів Ag з енергією 1000 еВ і щільністю струму іонів 1 мА/см². Час очищення триває 6-12 хв. На очищену поверхню сопла направляють пучок іонів вуглецю, кремнію, нікелю і кобальту з енергією 110 еВ та щільністю струму 7 мА/см². Через 2-3 хв осадження іонів продовжують з енергією 150 еВ і включають додаткові джерела легуючих домішок титану, молібдену, кремнію і танталу. Осадження проводять протягом 13-15 хв. Таким чином отримують сопла і СМ, покриті захисним термостійким покриттям на основі суміші карбідів титану, хрому, молібдену, кремнію і танталу, а також атомів кобальту, які забезпечують високий рівень зчеплення між наведеними карбідами в структурі покриття Товщина запропонованого покриття складає близько 6-10 мкм. Виконували автоматичне зварювання у вуглекислому газі зразків із конструкційних вуглецевих сталей, що мали товщину 40-60 мм та V-подібну і щільну обробку крайок на режимах: $I_{зв.}=360$ -420А; $U_d=32$ -34 В; $V_{зв.}=20$ -25 м/год. Температура нагрівання сопла в процесі зварювання складала близько 330-360 °С.

15

20

25

Експериментально встановлено, що при використанні запропонованого термостійкого покриття, при тривалості зварювання 44 год. приварювання бризок розплавленого металу до поверхні сопел не відбувається. Приварювання бризок до поверхні сопел з запропонованим покриттям відбувається тільки після 375-385 операцій їх механічного видалення, при наявності пошкоджуваності суцільності запропонованого термостійкого покриття. Механічне видалення налиплих на поверхні сопел чи СМ бризок розплавленого металу проводили шляхом використання шкребків, виготовлених зі сталі 30, що значно полегшує їх видалення в порівнянні зі шкребками, виготовленими зі сталі 10 або з міді чи алюмінію. Приварювання бризок розплавленого металу до поверхні з термостійким покриттям у найближчому аналогу відбувається після 190-210 операцій механічного видалення налиплих бризок.

30

35

Доцільним є використання сопел і СМ з запропонованим термостійким покриттям у складі пальників зварювальних роботів, автоматів і напівавтоматів при зварюванні з'єднань середніх і великих товщин із вуглецевих сталей.

Запропоноване покриття сопел і СМ опробовано при механізованому зварюванні конструкцій енергетичного обладнання в середовищі вуглекислого газу і його сумішах на ПАТ "Турбоатом". Продуктивність процесу зварювання при використанні сопел і СМ із запропонованим покриттям виросла на 9-11 %. Загальний ресурс напрацювання сопел і СМ із запропонованим термостійким покриттям, внаслідок зменшення їх забризкування, збільшився в порівнянні з відомими покриттями в 1,8-4,0 рази. Використання сопел і СМ з запропонованим термостійким покриттям, внаслідок зменшення їх забризкування, забезпечило підвищення стабільності процесу зварювання і зменшення в металі шва зварних з'єднань вихідних дефектів (шлакових включень).

45

Джерела інформації:

1. Пат. України № 18531, C23C 14/06.
2. Пат. України № 31869, C23C 14/06.
3. Пат. України № 25126, C 23C 14/00.
4. Пат. України № 65027, B23K 35/36.

5

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Термостійке покриття з твердого вуглецевмісного матеріалу, яке виконано двошаровим, при цьому перший перехідний шар, крім матеріалу поверхні, містить вуглець і кремній, а другий зовнішній шар містить карбід кремнію, яке **відрізняється** тим, що перший перехідний шар додатково містить нікель 9-12 ат. % і кобальт 12-14 ат. %, а другий зовнішній шар є сумішшю карбідів, ат. %: титану (TiC) - 10-15, хрому (Cr_7C_3) - 30-35, молібдену (Mo_2C) - 6-12, кремнію (SiC) - 8-19, танталу (TaC) - 17-23, а також атомів кобальту (Co) - 7-8 ат. %.
2. Спосіб одержання термостійкого покриття за п. 1, який **відрізняється** тим, що для формування першого перехідного шару в потік, який осаджують, додатково вводять іони нікелю і кобальту, далі для формування другого зовнішнього шару заданого хімічного складу в потік, який осаджують, додатково вводять іони кобальту, хрому, титану, молібдену, кремнію і танталу, а осадження 1-го і 2-го шарів здійснюється протягом 14-18 хв, що необхідно для утворення карбідів і одержання покриття заданої товщини, яка складає 6-10 мкм.
3. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що формування першого перехідного шару виконують шляхом осадження іонів нікелю і кобальту з енергією 90-140 еВ, а другого зовнішнього шару - з енергією 150-200 еВ.