

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042533**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.02.22

(21) Номер заявки
202192000

(22) Дата подачи заявки
2021.07.14

(51) Int. Cl. **B05B 7/20** (2006.01)
B05B 7/18 (2006.01)
B05B 7/22 (2006.01)
C23C 4/00 (2016.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО И КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

(43) **2023.01.31**

(96) **2021/ЕА/0046 (ВУ) 2021.07.14**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ" (ВУ)**

(56) RU-C1-2506344
EA-A1-201301243
EA-A1-201400292
EP-A1-1603684
RU-C1-2039124

(72) Изобретатель:
**Белоцерковский Марат Артемович,
Кукареко Владимир Аркадьевич,
Григорчик Александр Николаевич,
Сосновский Алексей Валерьевич,
Астрашаб Евгений Викторович (ВУ)**

(57) Изобретение относится к технологии получения коррозионностойких и износостойких покрытий на базе нитрида титана газотермическими методами и может быть использовано в авиационно-космической отрасли, медицине, машиностроении, инструментальной промышленности, судостроении, станкостроении и металлургической промышленности. Покрытия с нитридом титана устойчивы к воздействию кислотных и щелочных сред, фосфатам и хлору. Обладают высокой прочностью, износостойкостью в широком температурном диапазоне (до 700-800°C). Способ получения коррозионностойких и износостойких покрытий на базе нитрида титана отличается тем, что частицы титана формируют путем нагрева титановых проволок до плавления в электрической дуге с последующим распылением продуктами сгорания пропано-воздушной смеси с температурой не менее 1200°C, при этом максимальный размер частиц титана составляет не более 40 мкм, а максимальную скорость их полета выбирают в зависимости от объемного соотношения воздуха и пропана в смеси, используя следующее выражение: $V=A \cdot B^\beta$, где V - максимальная скорость полета частиц титана, м/с; β - объемное соотношение воздуха и пропана в смеси; A - коэффициент, численно равный 17,5 м/с; B - коэффициент, численно равный 1,12.

B1**042533****042533****B1**

Изобретение относится к технологии получения коррозионностойких и износостойких покрытий на базе нитрида титана газотермическими методами и может быть использовано в авиационно-космической отрасли, медицине, машиностроении, инструментальной промышленности, судостроении, станкостроении и металлургической промышленности. Покрытия с нитридом титана устойчивы к воздействию кислотных и щелочных сред, фосфатам и хлору. Обладают высокой прочностью, износостойкостью в широком температурном диапазоне (до 700-800°C).

Известен способ [1] формирования субмикронных пленок на базе TiN и Ti в вакууме путем электродного распыления титановой мишени в атмосфере реакционного газа - азота. Полученную субмикронную пленку подвергают бомбардировке ионами азота при смещении на подложке до -600 В, температуре 50-60°C в течение 15-20 мин. В процессе бомбардировки ионы азота внедряются в осажденную пленку и взаимодействуют с избыточным компонентом - титаном, в результате чего получается химически однородная пленка нитрида титана. Толщина получаемых однородных пленок составляет до 100 нм.

К недостаткам данного метода можно отнести длительность процесса и необходимость использования вакуумного оборудования, а также малую толщину получаемых пленок нитрида титана, ограничение размера напыляемой детали габаритами вакуумной камеры.

Известен способ [2] получения покрытий на основе сложных нитридов, согласно которому на очищенную в тлеющем разряде подложку наносят нижний слой титана электродуговым испарителем титанового катода в среде инертного газа и чередующиеся слои из двухкомпонентного нитрида титана и трехкомпонентного нитрида титана и алюминия в газовой смеси инертного и реакционного газов. Слои нитрида титана получают магнетронным распылением титановой мишени, а слои нитрида титана и алюминия получают при одновременном электродуговом испарении алюминиевого катода и магнетронном распылении титановой мишени. Толщина многокомпонентного слоя составляет $\approx 3-5$ мкм.

Недостатками данного способа являются его многостадийность, использование вакуумного оборудования, низкие производительность и экономическая эффективность, а также необходимость использования сложных операций магнетронного распыления и электродного испарения мишеней.

Наиболее близким по совокупности существенных признаков к заявляемому является способ формирования износостойкого покрытия [3], который включает пескоструйную очистку обрабатываемой поверхности и нанесение на нее покрытия методом детонационного напыления. При этом покрытие формируют напылением частицами титанового порошка в присутствии азотирующей добавки - азиды натрия. Толщина наносимого покрытия за один выстрел составляет до 10 мкм. Скорость напыляемых частиц - 600-1000 м/с.

Недостатком данного способа является относительно пониженная износостойкость получаемых покрытий за счет невысокого содержания нитрида титана в получаемом покрытии, что, в свою очередь, связано с высокой скоростью напыляемых частиц, и, как следствие, непродолжительным взаимодействием азотосодержащих добавок (азиды натрия) с титановыми частицами. Кроме этого, данный способ имеет низкую производительность, а также им невозможно эффективно формировать глубокие ($\approx 0,5-1,0$ мм) покрытия, что накладывает ограничения на использование данного метода в качестве восстановительного процесса изношенных деталей.

Объект заявляемого изобретения направлен на обеспечение высокой производительности процесса нанесения покрытий при восстановлении изношенных деталей и получении защитных покрытий, характеризующихся большой толщиной и имеющих высокое содержание нитрида титана и, как следствие, повышенную износостойкость.

Для решения поставленной задачи в способе получения износостойкого и коррозионностойкого покрытия на металлической поверхности, включающем подготовку поверхности и последующее газотермическое напыление покрытия частицами титана в присутствии азота, согласно изобретению частицы титана формируют путем нагрева титановых проволок до плавления в электрической дуге с последующим распылением продуктами сгорания пропано-воздушной с температурой не менее 1200°C, при этом максимальный размер частиц должен составлять не более 40 мкм, а максимальную скорость их полета выбирают в зависимости от объемного соотношения воздуха и пропана в смеси, используя следующее выражение:

$$V = A \cdot B^{\beta}, \quad (1)$$

где V - максимальная скорость полета частиц, м/с;

β - объемное соотношение воздуха и пропана в смеси;

A - коэффициент, численно равный 17,5 м/с;

B - коэффициент, численно равный 1,12.

Коэффициенты A и B определены экспериментальным путем в ходе проведения лабораторных исследований.

Для обеспечения высокого качества наносимых покрытий и необходимой эффективности процесса нанесения покрытий предложено использовать вместо детонационного напыления метод высокоскоростной (гиперзвуковой) электродуговой металлизации [4], при котором распыление проволочных электродов осуществляется продуктами сгорания пропано-воздушной смеси, истекающей из камеры сгора-

ния со сверхзвуковой скоростью.

В заявляемом способе нитрид титана формируется в области дугового разряда и в потоке разогретого распыляющего газа за счет взаимодействия капель расплавленного титана с ионизированными в электрической дуге атомами азота, а также с молекулами азота, содержащимися в воздухе и их продуктах сгорания пропано-воздушной смеси в количестве 65-70%. При этом после плавления титановых проволок в электрической дуге и в момент их распыления частицы имеют температуру, близкую к температуре плавления титана (1665°C), что превышает температуру горения титана (1200°C) [6, 7] в азотосодержащей среде (например, воздух). Ионизация и диссоциация молекул азота воздуха в плазме электрической дуги приводит к активизации процессов образования нитрида в поверхностных слоях расплавленных капель титана. В результате этого взаимодействия происходит интенсивное образование соединения TiN [5], формирующегося на поверхности расплавленных капель и входящего в состав покрытий. При этом с увеличением размера капель распыляемого титана уменьшается реакционно-способная площадь частиц, что, в свою очередь, уменьшает объемную долю образовавшихся частиц TiN.

Износостойкость напыленных газотермических покрытий на базе нитрида титана зависит от содержания в них нитридной фазы, которое, в свою очередь, зависит от размера распыляемых частиц. Для определения максимально возможного размера распыляемых частиц были проведены экспериментальные исследования с использованием установки гиперзвуковой металлизации АДМ-10, разработанной в Объединенном институте машиностроения НАН Беларуси [4]. В качестве материала для напыления использовалась титановая проволока из сплава ОТ4. Распыление выполнялось струей продуктов сгорания пропано-воздушной смеси, истекающей из камеры сгорания под различным давлением (в пределах 0,1-0,4 МПа), что позволяло изменять максимальный размер (диаметр) распыляемых частиц. При этом температура распыляемой струи составляла не менее 1700°C. Соотношение объема воздуха к объему пропана в смеси (показатель β) составило $\beta=26$. Содержание азота в струе продуктов сгорания составило 65-68 об.%, скорость полета распыленных частиц, определенная с помощью прибора ИССО-1, составила 320-350 м/с.

Напыление проводилось на предварительно подготовленную поверхность пластин и призматических образцов из стали 45. Подготовка поверхности пластин и образцов перед напылением осуществлялась в дробеструйной камере при использовании смеси дроби ДЧК - 1,8 (ГОСТ 11964-81) и электрокорунда грануляцией 1,4-1,7 мм (ГОСТ 3647-80). Обработка поверхности проводилась до полного удаления следов ржавчины и получения равномерной матовой поверхности с шероховатостью 0,8-0,16 мкм. Струйно-абразивная обработка осуществляется при давлении воздуха 0,6 МПа и его расходе 3,5 м³/мин, угле атаки между струей абразива и поверхностью детали 60-75°, расстоянии от сопла до обрабатываемой детали 70-100 мм.

Размер распыленных частиц оценивался при распылении в сосуд с водой и последующем изучении проб с помощью лабораторного микроскопа "Levenhuk D10T". Учитывались условия распыления, позволяющие получать не менее 65 об.% частиц с максимальным размером. Фазовый состав покрытий исследовался с использованием дифрактометра ДРОН-3.0. Износостойкость при сухом трении исследовалась по схеме возвратно-поступательного движения призматического образца с газотермическим покрытием (8×6×5 мм) по пластинчатому контртелу из закаленной стали У8 при средней скорости взаимного перемещения ≈0,1 м/с. Номинальная нагрузка испытаний составляла 1,5 МПа, путь трения ≈1200 м. Оценивалась относительная износостойкость по сравнению с интенсивностью изнашивания образца из литого титана марки ВТ1-0 (составила 39,8·10⁻³ мг/м). Результаты исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства покрытий, сформированных различными по размеру частицами титана

№ п/п	Максимальный размер частиц титана, мкм	Содержание TiN в покрытии, об%	Относительная износостойкость покрытий при сухом трении
1	14 – 17	68 – 72	14,7
2	15 – 20	64 – 68	11,8
3	25 – 30	49 – 52	6,9
4	30 – 40	36 – 40	4,4
5	40 – 50	≈ 10	0,5

Анализ результатов, приведенных в табл. 1, показывает, что для формирования износостойких покрытий необходимо использовать режимы распыления, позволяющие получать частицы титана с максимальным размером не более 40 мкм. При дальнейшем увеличении размера частиц резко падает содержание TiN, увеличивается пористость покрытия и снижается его износостойкость.

Количество азота в факеле зависит от объемного соотношения воздуха и пропана в смеси, которое выбирается в пределах от 18 до 30, т.е. для сжигания единицы объема пропана используют от 18 до 30 единиц объема воздуха. Скорость полета частиц при распылении продуктами сгорания пропано-воздушной смеси расплавленных в электрической дуге проволок может составлять от 150 до 550 м/с и зависит в основном от расхода газов и давления в камере сгорания. Таким образом, время взаимодействия азота с

поверхностью титановой частицы может отличаться более чем в три раза. В то же время необходимо обеспечить максимальную плотность покрытий, которая достигается только при напылении с большими скоростями.

Для определения максимальной возможной величины скорости полета частиц титана размером до 40 мкм в различных воздушно-пропановых смесях, которая обеспечивает образование не менее 60 об.% нитридов азота в покрытиях, были проведены экспериментальные исследования, результаты которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние объемного соотношения газов в факеле и скорости полета частиц на количество нитрида титана в покрытиях и пористость

№ п/п	Объемное соотношение воздуха и пропана в смеси β	Максимальная скорость полета частиц титана, м/с	Содержание TiN в покрытии, об%	Пористость покрытия, %
1	18	120	≈ 65	35 - 40
2		160	≈ 65	30 - 35
3		120	≈ 65	35 - 40
4	20	160	≈ 65	30 - 35
5		180	≈ 65	25 - 30
6		180	≈ 65	25 - 30
7	22	220	≈ 65	≈ 20
8		250	≈ 65	≈ 13
9	24	240	≈ 65	≈ 13
10		280	≈ 60	≈ 10
11		300	≈ 52	5 - 7
12		300	≈ 65	5 - 7
13	26	360	≈ 54	≈ 5
14		380	≈ 51	3 - 5
15		400	≈ 65	3 - 5
16	28	450	≈ 54	3 - 5
17		500	≈ 49	≈ 3
18		500	≈ 65	≈ 3
19	30	520	≈ 63	≈ 3
20		550	≈ 54	≈ 3

Математическая обработка полученных результатов позволила установить эмпирическую зависимость между объемным соотношением воздуха и пропана в смеси (β) и скоростью движения частиц титана в факеле, которая обеспечивает образование достаточного количества нитридов титана в покрытиях (выражение 1).

Пример реализации способа.

Восстанавливались изношенные гребни двух металлических роторов резиносмесителей модели 4,5/20-100.

Первый ротор подлежал восстановлению по способу-прототипу, для чего использовалась установка детонационного напыления "Молния" [8], разработанная и изготовленная в Институте проблем машиностроения НАН Украины. Режимы детонационного напыления соответствовали паспортным данным установки. Частота выстрелов 4 Гц. После струйно-абразивной подготовки наносилось покрытие порошком титана марки ПТС-2 с размером частиц 40-63 мкм, смешанным с азидом натрия. Механическую смесь порошков готовили согласно прототипу исходя из массового соотношения $m(\text{Ti})/m(\text{NaN}_3)=3,15$. Толщина формируемого покрытия ≈ 160 мкм; площадь покрытия ≈ 350 см²; время, затраченное на подготовку и напыление, 75 мин. Удельная себестоимость процесса составила 0,4 долл./см². Количество нитрида азота, определенное методом фазового рентгеноструктурного анализа, составило 53-62 об.%. Время до полного изнашивания покрытия в условиях подконтрольной эксплуатации составило 78 ч.

Гребни второго ротора восстанавливались по заявляемому способу с помощью установки гиперзвуковой металлизации АДМ-10 [4], включающему подготовку поверхности в виде струйно-абразивной подготовки. Напыление частиц титана выполнялось путем нагрева титановых проволок из сплава ОТ4 до плавления в электрической дуге с последующим их распылением продуктами сгорания пропановоздушной смеси, истекающей из камеры сгорания под давлением -0,35 МПа; температура распыляемой струи составляла около 1600°C. Объемное соотношение воздуха и пропана в смеси составило $\beta=25$, при котором обеспечивается стабильный и непрерывный процесс гиперзвуковой металлизации; скорость полета распыленных частиц, выбранная по формуле (1), обеспечивалась режимами напыления и составляла 290-320 м/с. Толщина формируемого покрытия ≈ 340 мкм; площадь покрытия ≈ 350 см²; время, затраченное на подготовку и напыление 42 мин. Удельная себестоимость процесса составила 0,07 долл./см². Количество нитрида азота, определенное методом количественного фазового рентгеноструктурного анализа, составило 63-65 об.%. Время до полного изнашивания покрытия в условиях подконтрольной эксплуата-

тации составило 152 ч. Интенсивность массового изнашивания покрытия $3,4 \cdot 10^{-3}$ мг/м.

Таким образом, использование заявляемого способа позволяет не менее чем в 1,8 раза интенсифицировать процесс нанесения покрытия, в 5 раз снизить его себестоимость и повысить срок службы.

Источники информации.

1. Патент РФ № 2497977, кл. C23C 14/02, B82B 3/00, опубл. 10.11.2013 г.
2. Патент РФ № 2429311, кл. C23C 14/06, C23C 14/24, C23C 14/35, опубл. 20.09.2011 г.
3. Патент РФ № 2506344, кл. C23C 20/08, C23C 4/12, C23C 4/10, опубл. 10.02.2014 г.
4. Пантелеенко Ф.И., Белоцерковский М.А., Карпец М.Н. Сосновский А.В. Сравнительный анализ физико-механических свойств покрытий, нанесенных способами электродуговой и гиперзвуковой металлизации // Механика машин, механизмов и материалов. - 2019. - № 4 (49). - С. 48-54.
5. Лучинский Г.П. Химия титана. - М.: Химия, 1971. - 472 с.
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов. - Изд. 2-е, Ч. II, под ред. К.А. Большакова. - М: Высшая школа. - 1976. - 212 с.
7. Лысенко А.Л. Физические процессы, протекающие при сжигании порошка титана в среде азота, и разработка на их основе технологии вакуумирования : диссертация ... кандидата технических наук : 01.04.07 / Лысенко Андрей Леонидович; [место защиты: Моск. Гос. Техн. ун-т им. Н.Э. Баумана]. Калуга, 2008. - 109 с.
8. Ладан Е.П., Ладан И.Е., Зармаев А.А., Калинин В.П. Технологическое оборудование для нанесения детонационных покрытий // Вестник Академии наук Чеченской Республики. - 2012. - № 1 (16). - С. 76 - 84.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения износостойкого и коррозионностойкого покрытия на металлической поверхности, включающий подготовку поверхности и последующее напыление покрытия частицами титана в присутствии азота, отличающийся тем, что частицы титана формируют путем нагрева титановых проволок до плавления в электрической дуге с последующим распылением продуктами сгорания пропановоздушной смеси с температурой не менее 1200°C, при этом максимальный размер частиц титана составляет не более 40 мкм, а максимальную скорость их полета выбирают в зависимости от объемного соотношения воздуха и пропана в смеси, используя следующее выражение:

$$V=A \cdot B^{\beta},$$

где V - максимальная скорость полета частиц титана, м/с;

β - объемное соотношение воздуха и пропана в смеси;

A - коэффициент, численно равный 17,5 м/с;

B - коэффициент, численно равный 1,12.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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