

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192000** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2023.01.31

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

(22) Дата подачи заявки
2021.07.14

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО И КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО
ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

(96) **2021/EA/0046 (BY) 2021.07.14**

(72) Изобретатель:

(71) Заявитель:
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ
НАУК БЕЛАРУСИ" (BY)**

**Белоцерковский Марат Артемович,
Кукареко Владимир Аркадьевич,
Григорчик Александр Николаевич,
Сосновский Алексей Валерьевич,
Астрашаб Евгений Викторович (BY)**

(57) Изобретение относится к технологии получения коррозионно-стойких 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). Заявляемый способ получения коррозионно-стойких и износостойких покрытий на базе нитрида титана, отличающийся 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.

A1

202192000

202192000

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО И КОРРОЗИОННО-СТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

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 минут. 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 является его многостадийность, использование вакуумного оборудования, низкая 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 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°С, 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 сгорания 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 рас-

пыления 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 градусов, расстоянии от сопла до обрабатываемой детали 70 – 100 мм.

Размер распыленных частиц оценивался при распылении в сосуд с водой и последующее изучение 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 таблице 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 таблице 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, то есть для сжигания единицы объема пропана используют от 18 до 30 единиц объема воздуха. Скорость полета частиц при распылении продуктами сгорания пропановоздушной 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 таблице 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	20	120	≈ 65	35 - 40
4		160	≈ 65	30 - 35
5		180	≈ 65	25 - 30
6	22	180	≈ 65	25 - 30
7		220	≈ 65	≈ 20
8		250	≈ 65	≈ 13
9	24	240	≈ 65	≈ 13

10		280	≈ 60	≈ 10
11		300	≈ 52	5 - 7
12	26	300	≈ 65	5 - 7
13		360	≈ 54	≈ 5
14		380	≈ 51	3 - 5
15	28	400	≈ 65	3 - 5
16		450	≈ 54	3 - 5
17		500	≈ 49	≈ 3
18	30	500	≈ 65	≈ 3
19		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 пропано-воздушной смеси, истекающей из камеры сгорания под давлением - 0,35 МПа, температура распыляемой струи составляла около 1600⁰С. 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 эксплуатации 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. С23С14/02, В82В3/00. опубл. 10.11.2013 г.
2. Патент РФ №2429311, Кл. С23С14/06, С23С14/24, С23С14/35 опубл. 20.09.2011 г.

3. Патент РФ №2506344, Кл. C23C20/08, C23C4/12, C23C4/10. 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.

6. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Изд-во 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., Калиниченко 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, отличающееся 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°С, 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.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

202192000

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

B05B 7/20 (2006.01)

B05B 7/18 (2006.01)

B05B 7/22 (2006.01)

C23C 4/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

B05B C23C

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)
ЕАПАТИС, Google Patents, espacenet

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
D, A	RU 2506344 C1 (ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ») 10.02.2014 весь документ	1
A	EA 201301243 A1 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ») 31.03.2015 весь документ	1
A	EA 201400292 A1 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ МАШИНОСТРОЕНИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ») 31.08.2015 весь документ	1
A	EP 1603684 A1 (HUEBNE ERWIN DIETER) 14.12.2005 весь документ	1
A	RU 2039124 C1 (ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ МЕТАЛЛОВ РАН) 09.07.1995 весь документ	1

последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **07/02/2022**

Уполномоченное лицо:

Начальник отдела механики,
физики и электротехники



Д.Ф. Крылов