



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **117633** (13) **C2**
(51) МПК (2018.01)

B23K 35/36 (2006.01)

C23C 4/10 (2016.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 14/16 (2006.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 28/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2017 02150</p> <p>(22) Дата подання заявки: 06.03.2017</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 27.08.2018</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 11.09.2017, Бюл.№ 17</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 27.08.2018, Бюл.№ 16</p>	<p>(72) Винахідник(и): Лобанов Леонід Михайлович (UA), Дмитрик Віталій Володимирович (UA), Семенов Олександр Володимирович (UA), Царюк Анатолій Корнійович (UA), Соболь Олег Валентинович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 93108 C2, 10.01.2001 RU 2228824 C2, 20.05.2004 UA а 93005862, 30.06.1995 UA а 200800759, 22.07.2009 RU 2305717 C2, 10.09.2007 US 9121548 B2, 01.09.2015 JP 56156770 A, 03.12.1981 CN 103801858 A, 21.05.2014</p>
---	---

(54) ТЕРМОСТІЙКЕ ПОКРИТТЯ СОПЕЛ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ПАЛЬНИКІВ І СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі машинобудування. Термостійке покриття з твердого вуглецевмісного матеріалу виконано двошаровим, причому перший перехідний шар крім матеріалу поверхні містить титан та нікель у кількості 9-12 ат. %, а другий зовнішній шар містить, ат. %: карбід бору - 40-50, карбід кремнію - 30-40, та карбід титану - 10-30. Винахід забезпечує високу стійкість покриття та збільшує термін експлуатації сопел.

UA 117633 C2

Винахід належить до зварювального обладнання, зокрема до термостійких покриттів сопел пальників зварювальних роботів, автоматів та напівавтоматів, для захисту від приварювання та налипання до робочих поверхонь сопел бризок розплавленого металу.

5 Відоме термостійке двошарове керамічне покриття [Пат. України № 18531, C23C 14/06], до складу якого вводять від 4 до 16 мас. % Al_2O_3 , Y_2O_3 складає 2-12 мас. %, ZrO_2 - залишкове.

Відоме термостійке покриття забезпечує високий ступінь захисту від налипання та приварювання бризок розплавленого металу до робочих поверхонь сопел. Однак пористий керамічний шар має низький рівень адгезії до поверхні мідних сопел і тому його суцільність в умовах термоциклування в процесі зварювання порушується і частки покриття відриваються від
10 поверхні сопел при видаленні налиплих бризок.

Відоме жаростійке покриття виробів із ніобію, танталу та сплавів на їхній основі, які попередньо молібденують (вольфрамують), потім насичують бором і кремнієм, а далі на боросиліційовану поверхню наносять шар композицій, що містить (мас. %): дисилід молібдену - 60-70; діоксид цирконієвоїтрієвої кераміки (ЦІС-2) - 19-35; натрій алюмінієвокислий -
15 2-6; оксид алюмінію – 3-5. Однак, при циклічному зварювальному нагріванні відомого покриття в області температур > 300 °С, покриття руйнується і його частки відокремлюються від поверхні сопел та струмопвідних мундштуків (СМ), що зумовлює відносно невеликий термін служби наведеного покриття.

Відоме термостійке керамічне покриття "Aerodag CERAMISHIELD", до складу якого входить нітрид бора, кількість якого складає 10 % [Журнал "Сварщик", 2011, 1(77)]. Водночас відомий
20 склад покриття при зварюванні енергетичного обладнання, що має широкий тип швів, характеризується відносно низьким рівнем адгезії з робочими поверхнями сопел і СМ. І тому, при видаленні налиплих бризок, разом з такими бризками відриваються і частки захисного покриття, що зумовлює його руйнування.

Відоме термостійке покриття [Пат. України № 93108, В23К 35/36, С23С 14/48] з твердого вуглецевмісного матеріалу, яке виконано двошаровим, перший перехідний шар окрім матеріалу
25 поверхні додатково містить кремній, а другий зовнішній шар являє собою карбід кремнію чи легований карбід кремнію. Перший перехідний шар додатково містить титан в кількості 3-10 % (відсотки тут і далі наводяться в ат. %), а другий зовнішній шар являє собою суміш карбіду кремнію (80-60 %) та карбіду титану (решта). Наведений спосіб одержання термостійкого покриття включає попередню обробку поверхні, її орієнтацію відносно падаючого потоку часток,
30 осадження потоку часток іонів вуглецю та кремнію протягом часу, необхідного для одержання покриття заданої товщини, формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку часток іонів, в який додатково вводять іони титану в кількості 3-10 %, після формування
35 вказаного перехідного шару у зазначеному потоці часток іонів вуглецю, титану та іонів кремнію збільшують вміст іонів титану до 20-40 % від загальної кількості іонів.

Однак при багаторазовому механічному видаленні налиплих бризок (понад 180 операцій) бризки відокремлюються разом з частками покриття, що зумовлює його пошкодження та
40 руйнування.

Таким чином пошкоджуваність покриття сприяє підвищенню інтенсивності приварювання та налипання бризок розплавленого металу до робочої поверхні сопел та СМ, що призводить до зменшення терміну їх експлуатації. Попадання бризок з частками покриття в розплавлений метал зварювальної ванни зумовлює наявність в металі шва неметалевих включень, що сприяє
45 утворенню тріщин при довготривалій експлуатації зварних з'єднань.

За найближчий аналог нами вибраний останній з аналогів.

В основу дійсного винаходу поставлена задача розробки термостійкого покриття та способу його одержання, що забезпечило б високу стійкість покриття стосовно пошкодження та руйнування і збільшення терміну експлуатації сопел. Збільшення стійкості покриття стосовно його пошкоджуваності та руйнування запропоновано шляхом підвищення рівня адгезії покриття
50 до робочих поверхонь сопел, а також за рахунок збільшення опору його руйнуванню при видаленні бризок та зниження інтенсивності налипання самих бризок.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що у термостійкому покритті з твердого вуглецевмісного матеріалу, виконаного двошаровим, перший перехідний шар крім матеріалу
55 поверхні містить титан, а другий зовнішній шар являє собою суміш карбіду кремнію та карбіду титану, відповідно до винаходу, перший перехідний шар додатково містить нікель у кількості 9-12 ат. %, а другий зовнішній шар додатково містить карбід бору, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: карбід бору - 40-50, карбід кремнію - 30-40, та карбід титану - 10-30.

Рішення поставленої задачі забезпечується і тим, що в способі одержання термостійкого покриття, який включає попередню обробку поверхні, її орієнтацію відносно падаючого потоку часток, осадження потоку часток іонів вуглецю та титану протягом часу, необхідного для
60 часток, осадження потоку часток іонів вуглецю та титану протягом часу, необхідного для

одержання покриття заданої товщини, відповідно до винаходу, формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку іонів, в який додатково вводять іони нікелю в кількості 9-12 ат. %, після формування вказаного перехідного шару у зазначений потік іонів вуглецю, титану та кремнію вводять іони бору у кількості 40-50 ат. %.

5 Введення в потік осаджуваних іонів вуглецю, кремнію, титану і нікелю забезпечує одержання перехідного шару, що складається з атомів міді, кремнію, вуглецю, титану та нікелю, який плавно переходить у зовнішній захисний шар, що складається із суміші карбідів бору, карбідів титану і карбідів кремнію. В результаті одержують суцільну механічну суміш, яка характеризується більш сильними зв'язками між атомами Cu, Ni, C, Si, Ti і B та шару із суміші карбідів бору, карбідів кремнію та карбідів титану, що зумовлює високі фізико-хімічні та механічні властивості термостійкого покриття.

10 Завдяки цьому до одержаного високоміцного термостійкого покриття бризки прилипають значно менше, ніж до інших відомих покриттів, а ті бризки, що прилипли, легко відокремлюються. Суцільність покриття при їх відокремленні не порушується. Прилипання бризок до робочої поверхні, що має захисне покриття, забезпечується тільки капілярними силами і тому сила їх адгезії є незначною. Бризки розплавленого металу легко відокремлюються від робочої поверхні, що має захисне покриття шляхом продувки сопел стисненим повітрям.

15 Експериментально встановлено, що при введенні в осаджувальний потік іонів нікелю в кількості менше 9 ат. % або більше 12 ат. % порушується когерентність першого перехідного шару та другого зовнішнього шарів, а також погіршується адгезія перехідного шару до поверхні сопел, що сприяє підвищенню його пошкоджуваності в процесі експлуатації.

20 Наявність у другому зовнішньому шарі карбідів бору у кількості 40-50 ат. % зумовлює когерентність між кристалічними решітками карбідів бору, карбідів титану та карбідів кремнію з однієї сторони та атомами нікелю, титану, кремнію і міді, які входять до складу першого перехідного шару - з другої. Зниження ступеня когерентності між кристалічними решітками карбідів сприяє локальному відшаруванню часток зовнішнього шару.

25 При введенні карбиду бору в кількості, більшій за 50 ат. %, деформаційна здатність решітки в умовах експлуатації буде знижуватися, що зумовлює утворення в покритті мікротріщин, які викликають його прискорене руйнування.

30 В процесі експлуатації сопла нагріваються до температури $> 350^{\circ}\text{C}$, що сприяє вварюванню у їх поверхню бризок розплавленого металу, температура яких $1600-1900^{\circ}\text{C}$. Введення карбідів бору, карбідів кремнію та карбідів титану забезпечує зниження механічних напружень у зовнішньому шарі покриття, що значно підвищує термостійкість та міцність самого покриття, сформованого при відносно низьких температурах в процесі осадження. Зменшення механічних напружень зумовлює підвищення рівня адгезії покриття до підкладки, що дозволяє витримати їй більш високі механічні та термічні навантаження при температурах $> 350^{\circ}\text{C}$, а також значно підвищити термін напрацювання покриття.

35 Матеріалом підкладки (сопла) є мідь, і тому на її поверхні не утворюються хімічні сполуки з елементами покриття - вуглецем (карбіди) і кремнієм (силіциди). Для підвищення рівня адгезії покриття карбідів кремнію, карбідів титану та карбідів бору з мідною підкладкою спочатку формують перехідний шар. Перехідний шар формують шляхом перемішування атомів підкладки та покриття при взаємодії потоку іонів титану і нікелю з атомами міді (підкладка). Після формування перехідного шару на його поверхні утворюються хімічні сполуки (карбіди і силіциди) завдяки взаємодії гарячих "атомів", що не утворюються при звичайних умовах.

40 45 Тимчасова термостійкість запропонованого покриття складає $2230-2250^{\circ}\text{C}$.

Тривалість експлуатації сопел з термостійким покриттям

Вид покриття	Термін безперервного напрацювання, год. (до зачистки від бризок)	Загальний термін напрацювання, год.
Запропоноване покриття	5,6	1850
Пат. України № 93108 (найближчий аналог)	5,0	1800
Пат. України № 18531 (аналог)	4,5	968

Як видно із табл. запропоноване термостійке покриття характеризується значно збільшеним ресурсом напрацювання, що приводить до зниження собівартості виготовлюваних зварних з'єднань.

Запропоноване термостійке покриття збільшує термін служби сопел у 1,7-3,9 разу порівняно з відомими покриттями.

Приклад одержання термостійкого покриття, до складу якого входять карбіди бору, карбіди кремнію та карбіди титану. Робочу поверхню мідного сопла очищають у вакуумі (10^{-3} - 10^{-4} Па) іонним травленням пучком іонів Ag з енергією 1000 еВ і щільністю струму іонів 1 mA/cm^2 . Час очищення триває 5-10 хв. На очищену поверхню сопла направляють пучок іонів вуглецю, кремнію, титану та нікелю з енергією 100 еВ та щільністю струму 5 mA/cm^2 . Через 2 хв. осадження іонів нікелю припиняється. Потім продовжують осадження з енергією 150 еВ іонів вуглецю, кремнію, титану та бору протягом 10-12 хв. Таким чином отримують сопло, покрите захисним термостійким покриттям, до складу якого входять карбіди кремнію, карбіди титану та карбіди бору, товщина якого близько 4,7-5,5 мкм.

Виконували автоматичне зварювання зразків з конструкційних сталей товщиною 25-60 мм з V-подібною і щілинною обробкою крайок у вуглецевокислому газі на режимах $I_{зв} = 320$ - 370 A ; $U_d = 26$ - 28 В ; $V_{зв} = 20$ - 30 м/год. ; $V_{п.е.д.р.} = 205$ - 265 м/год. Температура нагрівання сопла в процесі зварювання досягала $325 \text{ }^\circ\text{C}$.

Експериментально встановлено, що при використанні запропонованого термостійкого покриття, приварювання бризок розплавленого металу до поверхні сопел відсутнє (при сумарній тривалості зварювання 42 год.). Приварювання бризок до поверхні сопел із запропонованим покриттям відбувається тільки після 375-385 операцій механічного видалення налиплих бризок, тобто коли з'являється пошкодженість суцільності покриття. Механічне видалення налиплих бризок розплавленого металу, для запобігання пошкодженості покриття виконують шляхом використання шкребків зі сталі 20, або стиснутого повітря. Приварювання бризок розплавленого металу до поверхні з термостійким покриттям у найближчому аналогу відбувається після 355-375 операцій видалення налиплих бризок.

Доцільним є використання сопел з запропонованим термостійким покриттям у пальниках зварювальних роботів, автоматів і напівавтоматів при зварюванні у вуглецевокислому газі та його сумішах конструкцій середніх і великих товщин із вуглецевих та низьколегованих сталей, особливо в глибокі V-подібні та щілинні обробки крайок.

Запропоноване термостійке покриття сопел опробовано при механізованому зварюванні конструкцій енергетичного обладнання в середовищі захисних газів на Харківському турбінному заводі. Продуктивність процесу зварювання при використанні сопел із запропонованим покриттям зросла на 9-11 %. Загальний ресурс напрацювання сопел із запропонованим термостійким покриттям збільшився в 1,7-3,8 рази. При використанні сопел із запропонованим захисним термостійким покриттям, внаслідок зменшення їх забризкування значно підвищилась стабільність процесу зварювання і зменшилась кількість вихідних дефектів у зварних з'єднаннях.

Джерела інформації:

1. Журнал "Сварщик", 2011, 1(77).
2. Патент США № 6043451, кл. B23K 10/10.
3. Патент України № 93108, кл. B23K 35/36, C23C 14/48.
4. Патент України № 18531, кл. C23C 14/06.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Термостійке покриття з твердого вуглецевмісного матеріалу, яке виконано двошаровим, перший перехідний шар крім матеріалу поверхні містить титан, а другий зовнішній шар являє собою суміш карбіду кремнію та карбіду титану, яке **відрізняється** тим, що перший перехідний шар додатково містить нікель у кількості 9-12 ат. %, а другий зовнішній шар додатково містить карбід бору, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: карбід бору - 40-50, карбід кремнію - 30-40, та карбід титану - 10-30.
- 10 2. Спосіб одержання термостійкого покриття, що включає попередню обробку поверхні, її орієнтацію відносно падаючого потоку часток, іонів вуглецю, кремнію та титану протягом часу, необхідного для одержання покриття заданої товщини, який **відрізняється** тим, що формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку іонів, в який додатково вводять іони нікелю в кількості 9-12 ат. %, після формування вказаного перехідного шару у
- 15 загальний потік іонів вуглецю, титану та кремнію вводять іони бору в кількості 40-50 ат. %.

Комп'ютерна верстка С. Чулій

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601