



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123743** (13) **C2**
(51) МПК (2021.01)

C23C 30/00

C23C 4/06 (2016.01)

C23C 14/28 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 4/08 (2016.01)

C23C 14/16 (2006.01)

C23C 14/48 (2006.01)

C23C 28/00

B23K 35/36 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2019 01900</p> <p>(22) Дата подання заявки: 25.02.2019</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 27.05.2021</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.08.2020, Бюл.№ 16</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 26.05.2021, Бюл.№ 21</p>	<p>(72) Винахідник(и): Дмитрик Віталій Володимирович (UA), Марченко Андрій Петрович (UA), Семенов Олександр Володимирович (UA), Глушко Альона Валеріївна (UA), Кантор Олександр Геннадієвич (UA), Анугні Каджи Вільям Ландрі (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2161661 C1, 10.01.2001 UA 105396 C2, 12.05.2014 UA 65027 C2, 17.04.2006 UA 117631 C2, 27.08.2018 UA 116064 C2, 25.01.2018 UA 117633 C2, 27.08.2018 RU 2228387 C2, 10.05.2004 RU 2305717 C2, 10.09.2007 US 2013171471 A1, 04.07.2013 US RE44155 E, 16.04.2013 US 2004104472 A1, 03.01.2004</p>
---	--

(54) ТЕРМОЗАХИСНЕ ПОКРИТТЯ СОПЕЛ І МУНДШТУКІВ ЗВАРЮВАЛЬНИХ ПАЛЬНИКІВ І СПОСІБ ЙОГО ОТРИМАННЯ

(57) Реферат:

Винахід належить до металургійної та зварювальної галузей. Термостійке покриття виконано тришаровим, при цьому перший перехідний шар містить нікель, у кількості 25-30 ат. % та мідь, у кількості 70-75 ат. %, другий шар містить 70 ат. % нікелю та 30 ат. % кобальту, а третій захисний шар містить 40-45 ат. % карбіду титану, 43-50 ат. % карбіду кремнію 100 ат. % та 10-12 ат. % кобальту. Крім того, заявлені способи його формування шляхом одержання першого перехідного шару осадженням іонів нікелю, з енергією 201-205 еВ, з товщиною 1,6-1,7 мкм,

UA 123743 C2

формування другого шару шляхом осадження іонів нікелю та кобальту, з енергією 90 еВ і товщиною 0,8-0,9 мкм, та формування третього захисного шару шляхом осадження іонів вуглецю, кремнію, титану та кобальту з енергією 155 еВ, з товщиною 7,1-7,8 мкм. Вказане покриття використовується для струмопідвідних мундштуків та сопел і підвищує термін їх експлуатації.

Винахід належить до зварювального обладнання, зокрема до термостійких покриттів сопел і струмовідвідних мундштуків (СМ) зварювальних пальників, що забезпечують захист робочих поверхонь сопел і СМ від налипання і приварювання до їх поверхонь бризок розплавленого металу, які утворюються в процесі механізованого зварювання в середовищі CO₂ та в його сумішах.

Відоме термостійке покриття (Пат. України № 105396 С23С 8/34) перехідний шар якого містить матеріал поверхні мідь, вуглець і кремній, а другий шар являє собою суміш фаз, до якої входять нанокристалічні карбіди кремнію і нітриди кремнію. Відомий склад покриття при зварюванні кутових швів характеризується відносно низьким рівнем зчеплення з робочими поверхнями сопел і СМ, що нагріваються до температури 300-350 °С. І тому при видаленні бризок, шляхом використання механічних пристроїв, з бризками, що налипли, відриваються частки захисного покриття. І таким чином відбувається його руйнування.

Відоме термостійке покриття (Пат. України № 65027, В23К 35/36), яке виконано двошаровим, перший перехідний шар покриття, крім матеріалу поверхні, утримує вуглець і кремній, а другий 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. Водночас при багаторазовому видаленні налиплих бризок (понад 192 операції) з'являється макропошкоджуваність покриття. Налипли бризки відокремлюються від поверхні сопел або СМ разом з частками їх покриття. Таким чином відбувається руйнування покриття.

Відоме термостійке покриття (Пат. України № 117631, В23К 35/36) з твердого вуглецевмісного матеріалу, яке виконано двошаровим, перший перехідний шар містить кобальт у кількості 5-7 ат. %, а другий зовнішній шар додатково містить кобальт, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: карбід кремнію - 45-48; карбід титану - 45-48; кобальт - 4-10. Формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку, в який додатково вводять іони кобальту в кількості 5-7 % (ат.), після формування першого перехідного шару у зазначеному потоці часток іонів вуглецю, титану, кремнію і кобальту збільшують вміст іонів кобальту до 4-10 % від загальної кількості іонів. Водночас при зварюванні кругових швів трубопроводів великого діаметра, при збільшенні термоцикування, відбувається пошкоджуваність його суцільності. Налипли бризки відокремлюються від поверхні разом з частками його покриття.

Відоме покриття і спосіб його отримання (Пат. Російської Федерації № 2161661, С23С 14/06, С23С 14/48, від 10.01.2001). Покриття виконують тришаровим, при цьому перший шар отримують в розряді нейтрального газу з одного або суміші перехідних металів IVA-VIA груп, другий - осаджуванням вказаних металів у суміші нейтрального або реакційних газів, а третій шар - осаджуванням у суміші нейтральних і реакційних газів і нітридів або карбідів, або боридів вказаних металів, або їх сумішей, товщини шарів знаходяться у співвідношенні (0,02-5,0):(0,04-10):(0,1-12,5) мкм, причому один або декілька шарів підлягають іонному імплантуванню аргонном, азотом, вуглецем або бором в процесі осаджування. Після нанесення покриття проводять віброобробку мікрокульками. Однак, хімічний склад шарів відомого зносостійкого покриття в умовах контакту з бризками розплавленого металу, температура яких сягає 1600-1920 °С, не забезпечує захист СМ і сопел від налипання і приварювання до їх робочих поверхонь бризок розплавленого металу. При механічному видаленні з робочої поверхні сопел і СМ налиплих бризок відоме зносостійке покриття пошкоджується і руйнується.

За найближчий аналог нами вибраний останній із аналогів.

В основу заявленого винаходу поставлена задача розробити термостійке покриття та спосіб його одержання, що забезпечило б високу стійкість покриття стосовно його пошкоджуваності як в умовах зварювання в середовищі вуглекислого газу та його сумішей, так і в процесі видалення налиплих на поверхні сопел чи СМ бризок. Зменшення рівня пошкоджуваності зумовляє збільшення терміну експлуатації сопел чи СМ. Підвищення стійкості запропонованого покриття стосовно його пошкоджуваності та руйнування досягається шляхом підвищення рівня адгезії першого перехідного шару покриття до робочої поверхні сопел чи СМ, а також підвищенням відповідно рівня зчеплення між елементами, що входять до першого, другого та третього шарів покриття. Підвищення рівня адгезії та зчеплення забезпечується запропонованими компонентами, що входять до складу покриття і способом його одержання.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що у термостійкому покритті, яке складається із трьох шарів, перший перехідний шар, товщиною 1,6-1,7 мкм, крім міді, матеріалу поверхні, містить нікель 25-30 ат. %, другий шар, товщиною 0,8-0,9 мкм, містить нікель 70 ат. % і кобальт 30 ат. %, а третій шар, товщиною 7,1-7,8 мкм, містить карбід титану TiC 40-45 ат. %, карбід кремнію SiC, 43-50 ат. % і кобальт Co 10-12 ат. %.

Рішення поставленої задачі забезпечується і тим, що в способі одержання термостійкого покриття, який включає попередню обробку поверхні, її орієнтацію відносно падаючого потоку часток і осадження потоку іонів нікелю, відповідно до винаходу, формування першого перехідного шару ведуть осадженням потоку іонів нікелю до утворення першого перехідного шару товщиною 1,6-1,7 мкм, до складу якого входить 25-30 ат. % нікелю, мідь - залишкове. Після отримання першого шару покриття, товщиною 1,6-1,7 мкм, осаджують одночасно іони нікелю та кобальту і таким чином отримують другий шар товщиною, 0,8-0,9 мкм, до складу якого входить нікель 70 ат. % і кобальт 30 ат. %. Після формування другого шару, товщина якого складає 0,8-0,9 мкм, у потік вводять іони вуглецю, титану і кобальту і таким чином забезпечують формування третього зовнішнього шару, товщиною 7,1-7,8 мкм, до складу якого входять карбід титану TiC 40-45 ат %, карбід кремнію SiC 43-50 ат. %) і кобальт Co 10-12 ат. %.

В результаті отримують термостійке покриття, яке характеризується більш високими експлуатаційними характеристиками, в порівнянні з аналогічними характеристиками, які мають відомі термостійкі покриття.

Завдяки наявності карбідів кремнію і карбідів титану, а також кобальту у складі зовнішнього шару покриття, до покриття меншою мірою, ніж до відомих покриттів, прилипають бризки розплавленого металу при зварюванні в середовищі вуглекислого газу. Бризки, які налипли на поверхню покриття, легко відокремлюються від поверхні без порушення суцільності покриття. Бризки розплавленого металу не приварюються до поверхні покриття. Налипання бризок розплавленого металу до поверхні захисного покриття зумовлено силами поверхні натягу і тому рівень адгезії бризок до поверхні є незначним, що дозволяє стисненням повітрям легко відокремлювати налипли бризки від робочої поверхні СМ чи сопел, без пошкодження та руйнування покриття.

Експериментально встановлено, що при осаджуванні іонів нікелю в кількості, меншій за 25 ат. % або більшій за 30 ат. %, когерентність на міжатомному рівні між першим шаром покриття і поверхнею мідних сопел чи СМ, а також когерентність між першим шаром та другим шаром покриття є недостатньою.

Наявність у другому шарі нікелю 70 ат. % і кобальту 30 ат. % забезпечує високий рівень когерентності між першим перехідним шаром і другим шаром, до складу якого входить нікель і кобальт в зазначеному процентному співвідношенні.

Присутність інших елементів, а також часток других фаз суттєво зменшує когерентність на міжатомному рівні між першим, другим та третім шарами. Третій захисний шар складається, виключно, із карбідів титану, карбідів кремнію, кристалічна структура яких з достатньою когерентністю пов'язана з кристалічною структурою кобальту, що також входить до третього шару.

В процесі механізованого дугового зварювання мідні сопла чи СМ, що не зазнають охолодження, нагріваються до температур, близьких до 300-420 °С. Нагрівання до наведеної температури сприяє налипанню та вварюванню в їх робочу поверхню бризок розплавленого металу, температура яких складає близько 1500-1920 °С. Введення в третій захисний шар карбідів кремнію і карбідів титану, а також кобальту надає значне підвищення термостійкості покриття і зумовляє достатнє зниження рівня напружень у третьому шарі, що зумовляє підвищення його міцності. Наявність у осаджуваному потоці атомів нікелю у зазначеному процентному співвідношенні забезпечує підвищенню рівня адгезії покриття до робочої поверхні сопел чи СМ і надає змогу покриттю витримати відповідні напруження в області температур 300-420 °С, що зумовляє підвищення терміну експлуатації покриття.

Для отримання високого рівня адгезії покриття з робочими поверхнями сопел чи СМ, спочатку формують перший перехідний шар. Перехідний шар формують шляхом переміщення атомів поверхні при взаємодії потоку іонів нікелю з атомами міді (поверхня сопел чи СМ). Переміщення атомів нікелю і міді забезпечує утворення відповідної механічної суміші.

Короткочасна термостійкість запропонованого покриття складає 2323-2326 °С.

Тривалість експлуатації СМ і сопел з термостійкими покриттями стосовно зварювання в CO₂.

Вид покриття	Термін безперервного напрацювання, год. (до видалення з поверхні сопел чи СМ налиплих бризок)	Загальний термін напрацювання, год.
1	2	3
Запропоноване	6,0	1875
Пат. України № 105396	5,7	1849
Пат. України № 65027	5,5	1860
Пат. України № 117631	5,5	1851
Пат. Російської Федерації № 2161661	2,1	980

Із наведеної таблиці випливає, що запропоноване термостійке покриття характеризується збільшеним терміном напрацювання, при порівнянні з відомими покриттями, і таким чином приводить до зниження собівартості виготовлення зварних з'єднань. Запропоноване термостійке захисне покриття забезпечує збільшення терміну служби сопел чи СМ у 1,9-4,1 разу при порівнянні з відомими покриттями.

Приклад одержання запропонованого термостійкого покриття. Перед нанесенням покриття робочу поверхню мідних сопел або СМ очищають у вакуумі (10^{-3} - 10^{-4} Па) іонним травленням пучком іонів Ag з енергією 600 еВ і щільністю струму іонів 1 мА/см². Термін очищення складає 6-12 хв. На очищену поверхню сопла направляють пучок іонів нікелю з енергією 201-205 еВ та щільністю струму 2 мА/см². Через 3-4 хв. осадження в пучок іонів нікелю добавляють іони кобальту і ведуть осадження з енергією 92 еВ. Осадження проводять протягом 1,3-1,7 хв. Потім осадження іонів нікелю і кобальту зупиняють, а натомість, з енергією 155 еВ, осаджують іони вуглецю, титану, кремнію і кобальту. Осадження проводять протягом 11-13 хв. Таким чином отримують сопла і СМ, робоча поверхня яких покрита захисним термостійким покриттям, зовнішній шар якого являє собою суміш карбідів титану, кремнію, а також кобальту у чистому вигляді. Наявність покриття перший перехідний шар якого складає нікель (у наведеному співвідношенні елементів), до складу другого шару входить нікель і кобальт, а до третього карбіди титану, кремнію і кобальту у чистому вигляді, має високий рівень зчеплення з робочою поверхнею сопел чи СМ та характеризується високим рівнем міжатомних зв'язків, що надає покриттю підвищену міцність, у порівнянні з аналогічними відомими покриттями. Товщина запропонованого покриття складає близько 6,8-9,7 мкм.

Виконували автоматичне зварювання у вуглекислому газі зразків із конструкційних вуглецевих сталей, які мали V-подібну і щілинну обробку крайок, а також мали товщину 40-65 мм, на режимах: I_{зв.}=350-425 А; U_{д.}=32-34 В; V_{зв.}=20-25 м/год. Температура нагрівання сопла при зварюванні складала 342-357 °С, а СМ 351-362 °С. Експериментально встановили, що при використанні запропонованого термостійкого покриття, при тривалості зварювання 45 год., приварювання бризок до поверхні сопел з запропонованим покриттям відбувається тільки після 377-387 операцій їх механічного видалення, при наявності ділянок пошкодження суцільності запропонованого покриття.

Механічне видалення налиплих на роботі поверхні сопел чи СМ бризок розплавленого металу проводили шляхом використання металевих щіток або шкребків, виготовлених зі сталі 10 або зі сталі 20.

Приварювання бризок розплавленого металу до поверхні, що має термостійке покриття за найближчим аналогом, відбувається після 355-375 операцій видалення налиплих бризок.

Доцільно використовувати сопла чи СМ з запропонованим термостійким покриттям у складі зварювальних роботів, автоматів і напіваавтоматів при зварюванні деталей із вуглецевих сталей, що мають середні і великі товщини, а також при використанні кругових, кутових та поточних швів.

Запропоноване покриття сопел і СМ апробовано в умовах механізованого зварювання конструкцій із вуглецевих сталей в середовищі вуглекислого газу і його сумішах на ПАТ "Турбоатом". Продуктивність процесу зварювання при використанні сопел і СМ із запропонованим покриттям виросла на 11-12 %, у порівнянні з відомими покриттями. Загальний ресурс напрацювання сопел та СМ із запропонованим термостійким покриттям, внаслідок зменшення їх забризкування, збільшився при порівнянні з відомими покриттями в 2,0-4,2 разу.

Використання сопел і СМ з запропонованим термостійким покриттям, внаслідок зменшення рівня їх забризкування, забезпечило підвищення стабільності процесу зварювання і значне зменшення в металі шва зварних з'єднань вихідних дефектів (шлакових включень).

Джерела інформації:

- 5 Патент України № 65027, В23 К 35/36.
 Патент України № 105396, В23С 8/34.
 Патент України № 117631, В23К 35/36.
 Патент Російської Федерації № 2161661, С23С 14/06, С23С 14/48.

10 **ФОРМУЛА ВИНАХОДУ**

1. Термостійке покриття, яке виконано тришаровим, при цьому перший перехідний шар одержаний в розряді нейтрального газу, другий - шляхом осаджування матеріалів шару у суміші нейтрального і реакційного газів, а третій захисний шар - осаджуванням у суміші нейтральних газів і реакційних газів карбідів відповідних матеріалів, при цьому товщини шарів знаходяться у співвідношенні (0,02-5,0):(0,04-10):(0,1-12,5) мкм, яке **відрізняється** тим, що перший перехідний шар містить 25-30 ат. % нікелю та мідь - залишок, другий шар містить 70 ат. % нікелю і 30 ат. % кобальту, а третій захисний шар містить 40-45 ат. % карбіду титану, 43-50 ат. % карбіду кремнію і 10-12 ат. % кобальту.
- 15 2. Спосіб одержання термостійкого покриття за п. 1, який **відрізняється** тим, що осадження здійснюють протягом часу, необхідного для одержання першого перехідного шару, товщиною 1,6-1,7 мкм, другого шару, товщиною 0,8-0,9 мкм, і третього шару, товщиною 7,1-7,8 мкм.
- 20 3. Спосіб одержання термостійкого покриття за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що формування першого перехідного шару виконують шляхом осадження іонів нікелю, з енергією 201-205 еВ, формування другого шару виконують шляхом осадження іонів нікелю і кобальту, з енергією 93 еВ, а формування третього шару виконують шляхом осадження іонів вуглецю, кремнію, титану та кобальту, з енергією 155 еВ.
- 25