

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **031920**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.03.29

(51) Int. Cl. **C23C 4/10** (2016.01)
C23C 4/134 (2016.01)

(21) Номер заявки
201700324

(22) Дата подачи заявки
2017.06.07

(54) СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ

(43) **2018.12.28**

(56) BY-C1-18088
RU-C1-2534325
RU-C1-2021388
RU-C1-2270877

(96) **2017/EA/0044 (BY) 2017.06.07**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
(BY)**

(72) Изобретатель:
**Оковитый Вячеслав Александрович,
Пантелеенко Федор Иванович,
Оковитый Василий Вячеславович,
Асташинский Валентин Миронович
(BY)**

(57) Изобретение относится к нанесению покрытий газотермическим методом, в частности к нанесению износостойких покрытий методом плазменного напыления. Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в получении плазменного покрытия с высокой износостойкостью в условиях коррозии на основе композиционного керамического материала оксид алюминия - оксид титана - оксид хрома - плакированная никелем твердая смазка, обладающего хорошими технологическими характеристиками (низкой величиной остаточных напряжений, повышенной пластичностью). Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе нанесения износостойкого покрытия, при котором плазменным напылением формируют покрытие из композиционного порошка, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, состава избыточная керамическая составляющая, состоящая из оксид алюминия - оксид титана - твердая смазка, плакированная никелем, обрабатывают компрессионными импульсами плазменной струи 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков, при этом получают покрытие, имеющее участки необработанной поверхности и участки обработанной поверхности, состоящей из двух слоев - износостойкого наружного и прилегающего к основе, в керамическую составляющую дополнительно включают оксид хрома, при этом микротвердость участков необработанной поверхности составляет 6200-10217 МПа, износостойкого наружного слоя участков обработанной поверхности - 7740-12010 МПа, а содержание аморфной фазы в прилегающем к основе слое составляет 93-95%.

B1

031920

031920

B1

Изобретение относится к нанесению покрытий газотермическим методом, в частности к нанесению износостойких покрытий методом плазменного напыления.

Известен способ получения износостойких покрытий [1], включающий напыление чередующихся слоев из твердых и мягких металлов или сплавов с пористостью твердых слоев 2-5%, мягких 8-20%. К недостаткам данного способа необходимо отнести технологические трудности получения покрытия, причем формирование первого слоя, изменяющегося по толщине, при напылении через экран с прорезьями приводит к формированию неблагоприятных растягивающих напряжений в покрытии.

Известен способ нанесения износостойкого покрытия [2], при котором плазменным напылением формируют покрытие из порошков состава металл - избыточная карбидная составляющая - твердая смазка, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, обрабатывают компрессионными импульсами плазменной струи 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков, при этом получают покрытие, имеющее участки необработанной поверхности с микротвердостью 4500-7500 МПа и участки обработанной поверхности, состоящей из двух слоев - износостойкого наружного с микротвердостью 5500-9000 МПа и прилегающего к основе с содержанием аморфной фазы 70-78%.

К недостаткам данного способа необходимо отнести высокую термическую диссоциацию карбидной керамики в процессе плазменного напыления. В период полета в плазменной струе частицы карбидной керамики склонны к потере устойчивости с изменением химического состава, что приводит к получению высокого коэффициента трения покрытий и негативно отражается на их эксплуатационных свойствах. Плазменные покрытия на основе карбидной керамики обладают недостаточной износостойкостью при работе в условиях высоких температур (более 800°C).

В качестве прототипа выбран способ нанесения износостойкого покрытия [3], при котором плазменным напылением формируют покрытие из композиционного порошка состава металл - избыточная керамическая составляющая - твердая смазка, обрабатывают компрессионными импульсами плазменной струи 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков, при этом получают покрытие, имеющее участки необработанной поверхности и участки обработанной поверхности, состоящей из двух слоев - износостойкого наружного и прилегающего к основе, в качестве керамической составляющей используют оксид алюминия - оксид титана, твердую смазку плакируют никелем, а композиционный порошок получают методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, при этом микротвердость участков необработанной поверхности составляет 5800-9100 МПа, износостойкого наружного слоя участков обработанной поверхности - 7100-11900 МПа, а содержание аморфной фазы в прилегающем к основе слое составляет 90-92%.

К недостаткам данного способа необходимо отнести довольно высокий уровень остаточных напряжений, что понижает пластичность сформированных покрытий, невысокая износостойкость в условиях коррозии.

Техническая задача, которую решает предлагаемое изобретение, заключается в получении плазменного покрытия с высокой износостойкостью в условиях коррозии на основе композиционного керамического материала оксид алюминия - оксид титана - оксид хрома - плакированная никелем твердая смазка, обладающего хорошими технологическими характеристиками (низкой величиной остаточных напряжений, повышенной пластичностью).

Поставленная техническая задача достигается тем, что в способе нанесения износостойкого покрытия, при котором плазменным напылением формируют покрытие из композиционного порошка, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, состава избыточная керамическая составляющая, состоящая из оксид алюминия - оксид титана - твердая смазка, плакированная никелем, обрабатывают компрессионными импульсами плазменной струи 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков, при этом получают покрытие, имеющее участки необработанной поверхности и участки обработанной поверхности, состоящей из двух слоев - износостойкого наружного и прилегающего к основе, в керамическую составляющую дополнительно включают оксид хрома, при этом микротвердость участков необработанной поверхности составляет 6200-10217 МПа, износостойкого наружного слоя участков обработанной поверхности - 7740-12010 МПа, а содержание аморфной фазы в прилегающем к основе слое составляет 93-95%.

Сущность изобретения заключается в следующем. Для повышения антифрикционных характеристик керамических износостойких плазменных покрытий в условиях высокотемпературной коррозии необходимо использование оксидной керамики, в частности композиционного керамического материала на основе оксид алюминия - оксид титана - оксид хрома - плакированная никелем твердая смазка. Такие покрытия характеризуются повышенной пластичностью, коррозионной стойкостью и стойкостью по отношению к ударным нагрузкам, а также обладают равномерностью структуры и изотропностью свойств по сравнению с композицией металл - оксид алюминия - оксид титана - плакированная никелем твердая смазка.

Содержание аморфной фазы в плазменных керамических покрытиях можно существенно изменить параметрами напыления или последующей термической обработкой. Повышенная прочность достигает

ся усилением когезионных и адгезионных связей покрытия. Для этого нанесенный плазменным напылением материал из керамики, содержащей оксид алюминия - оксид титана - оксид хрома - плакированная никелем твердая смазка, уплотняют и модифицируют импульсами компрессионных плазменных потоков. При воздействиях импульсами за счет тепловой и кинетической энергии плазменных потоков происходит оплавление и уплотнение покрытий, формируются аморфная или кристаллическая структуры. Аморфная фаза образуется от первого импульса в наружном слое покрытия за счет сверхбыстрого охлаждения расплава. Второй импульс обрабатывает переходный слой с его аморфизацией. При этом наружный слой подвергается сравнительно небольшому, но достаточному для изменения тонкой структуры нагреву, вызывающему переход аморфизированного состояния в кристаллическое. Рассмотренная конструкция является оптимальной и сочетает повышенную прочность (когезионную и адгезионную) оплавленного, уплотненного аморфизированного переходного слоя с износостойкостью кристаллического наружного слоя. Равномерное изменение микротвердости и сближение модулей упругости слоев приводят к снижению концентрации напряжений и увеличению прочности сцепления. Для достижения вышеупомянутой конструкции обработанного керамического покрытия проводилась отработка оптимальных режимов воздействий импульсами плазмы. Критериями оптимизации служили следующие показатели: оплавление и уплотнение обработанного слоя в отсутствие неоплавленных микрообъемов, оплавление слоев по всей толщине покрытия, отсутствие признаков разрушения обработанных слоев (развития трещин), формирование двухслойного покрытия в обработанном слое с градиентным изменением (уменьшением) процентного содержания аморфной фазы от подслоя к наружному слою. Оптимизация по указанным критериям осуществлялась при варьировании дистанции (энергетического уровня) воздействий импульсами плазмы и суммарного количества импульсов. Путем варьирования дистанции обработки и количества повторяющихся импульсов изменялась интенсивность и суммарная энергия теплового и динамического воздействия на покрытия. При этом достигалась различная микрогеометрия поверхности покрытий, изменяющаяся глубина расплавления и степень нагрева расплавленного слоя. Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного количества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки.

Пример.

Нанесение покрытия производили на следующих режимах работы оборудования: напыление подслоя покрытия (порошок ПН85Ю15) (расход плазмообразующего газа азота - 48 л/мин, ток - 350 А, дистанция напыления - 100 мм, фракция порошка - 40-63 мкм, расход порошка - 4,5 кг/ч). Напыление износостойкого слоя из порошков оксидной керамики толщиной 0,3-0,35 мм проводились на оптимизированных режимах: $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2$ - твердая смазка (расход плазмообразующего газа азота - 50 л/мин, ток - 550 А, дистанция напыления - 110 мм, фракция порошка - 40-63 мкм, расход порошка - 4,0 кг/ч, относительная скорость перемещения подложки V_n - 300 мм/с). Фазовый состав покрытий определялся методом рентгеноструктурного анализа на рентгенографическом дифрактометре ДРОН-3. Количественное содержание фаз и равномерность их распределения определяли на сканирующем электронном микроскопе "Nanolab-7" при увеличении от 1000 до 10000 раз. Количественные оценки параметров определялись как усредненные по пяти измерениям. Прочность сцепления определяли на отрывной машине "Instron".

Фиг. 1 - микроструктура плазменного покрытия из порошков $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (CaF_2-Ni), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ($\times 500$).

Фиг. 2 - микроструктура плазменного покрытия из порошков $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием ($\times 500$).

На фиг. 1 и 2 приведены микроструктуры плазменных покрытий из порошков композиции $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (CaF_2-Ni) и $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni), полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием. В плазменных покрытиях из порошков, полученных методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, четко проявляются межчастичные и межслойные границы. Покрытия характеризуются наличием пористости до 10% и равномерным распределением фазовых составляющих. Структура покрытия из порошков $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (CaF_2-Ni) - ламинарная с ярко выраженной гетерогенностью, о чем свидетельствует изменение окраски оксидных ламелей по сечению от светло- до темно-серой и увеличение микротвердости от 6070 до 11900 Н/мм², в них находятся включения твердой смазки (черного цвета). Согласно результатам РСФА покрытие $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15%(CaF_2-Ni) состоит из Al_2O_3 , легированных титаном и хромом, эвтектики $Al_2 Cr-TiO_5$, TiO_2 , Ti_3O_5 , комплексные оксиды $Ti-Cr-Al-Ca-O$, CaF_2 (см. табл. 1).

Таблица 1

Химический состав структурных составляющих плазменных покрытий системы $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2 - 15\% (CaF_2-Ni)$

Покр тие	Иссле- дую- щий участок*	Содержание элементов, %						HV, Н/мм ²	Предполагаемая фаза
		Ti	Al	Ca	O	Cr	Ni		
Плазменное (N ₂)	1	10..7	47..42	2,0	21..35	20..14	-	8700	Al ₂ O ₃ , легирован- ный титаном хро- мом и кальцием
	2	71..73	-	2..3	27..24	-	-	9900	Ti ₃ O ₅ CaF ₂ в оксидной матрице
	3	32..36	46..34	-	22..30	-	-	9200	Al ₂ O ₃ , TiO ₂
	4	23..16	24..18	-	20..11	33..55	-	-	эвтектика Al ₂ Cr TiO ₅
	5	30..40	10..8	27..22	23..22	8-	2..3	-	Комплексный ок- сид Ti- Al- Cr Ca- Ni -O
	6	20..21	46..49	-	34..30	-	-	-	CaF ₂ -Ni
	7	10..7	-	2..3	19..30	69..60	-	4900	Cr ₂ O ₃ , легирован- ный титаном и кальцием

* См. Фиг1.

Данные исследования позволяют сделать вывод, что при напылении агломерированных порошков происходит недостаточное взаимодействие между Cr_2O , Al_2O_3 и TiO_2 . Таким образом, при остывании расплава на подложке формируется эвтектика $Al_2Cr-TiO_5$, обладающая наименьшей межфазной энергией образования. Результаты проведенных исследований структуры и фазового состава покрытий позволяют сделать вывод о том, что технология изготовления порошка оказывает преобладающее влияние на формирование структуры покрытия.

Значения микротвердости являются интегральной характеристикой материала покрытий, поскольку измерить микротвердость отдельных структурных составляющих в ряде случаев не представляется возможным из-за их малых размеров. Измерения проводили при нагрузках на индентор 0,490 Н, поскольку при более высоких нагрузках появляются трещины. Результаты замеров представлены в табл. 2. Анализируя данные табл. 2, необходимо отметить, имеют ли место достаточно стабильные пределы изменения микротвердости в поясах замеров по длине поперечных сечений напыленных материалов. При этом верхним пределом соответствуют рабочие поверхностные зоны покрытий.

Таблица 2

Микротвердость напыленных покрытий и обработанных импульсами плазмы покрытий (в скобках значения микротвердости для напыленных и необработанных материалов)

.Покр тие	Микротвердость, Мпа				
	Пояса замеров по длине поперечного сечения покрытия				
	1	2	3	4	5
Агломераты $Al_2O_3- Cr_2O -TiO_2-$ $15\% (CaF_2-Ni)$	7743-10740 (6200-10001)	8017-11171 (6120- 9615)	8119-11342 (6375-9708)	8201-11287 (6543-9750)	8322-11793 (6629-9917)
$Al_2O_3- Cr_2O -TiO_2-$ $15\%(MoS_2-Ni)$	7815-10866 (6277-9749)	8409-11309 (6331-9720)	8233-11654 (6506-9856)	8391-11840 (6724-10043)	8656-12011 (6885-10217)

Таким образом, наблюдается стабильное распределение твердой оксидной фазы в объемах напыленных материалов и отсутствуют поверхностные зоны с дефицитом таких включений, что положительно влияет на работоспособность исследуемых износостойких покрытий.

По предлагаемому изобретению осуществлялась импульсная обработка компрессионными плазменными потоками на установке, представляющей собой квазистационарный сильноточный плазменный ускоритель (КСПУ). Обработывалось 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков. Параметры импульса плазменного потока зафиксированы в следующих пределах: длина ~0,5 м; диаметр в области максимального сжатия ~0,03 м; скорость потока $\sim(1-2)\times 10^5$ м/с; температура плазмы ~10-15 эВ. Длительность импульса 450 мкс, длительность периода - 15-30 с, температура и скорость плазмы - 30000 К и $(1-2)\times 10^7$ см/с).

Количество импульсов - 2-10, дистанция обработки - 0,07-0,12 м. Критерием оптимизации импульсно-плазменной обработки служило получение определенного фазового состава слоев покрытия в соответствии с их назначением. Износостойкий наружный слой должен иметь микротвердость 7740-12010 МПа, а слой, прилегающий к основе, для получения максимальных прочностных характеристик

должен иметь содержание аморфной фазы 93-95%. На фиг. 3 и 4 приведены микроstructures плазменных покрытий из порошков, $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ наружный - 15% (CaF_2-Ni) и $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni) после импульсно-плазменной обработки, где демонстрируется оплавление поверхности и нижележащих слоев по всей толщине напыленного материала. Данные в табл. 2 свидетельствуют о том, что микротвердость напыленных материалов после импульсно-плазменных воздействий увеличилась.

Фиг. 3 - микроstructure плазменного покрытия из порошка $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ наружный - 15% (CaF_2-Ni) после импульсно-плазменной обработки ($\times 500$).

Фиг. 4 - микроstructure плазменного покрытия из порошка $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ наружный - 15% (MoS_2-Ni) после импульсно-плазменной обработки ($\times 500$).

Исследования показали, что требуемую структуру можно получить при повторяющихся импульсно-плазменных воздействиях. Путем варьирования дистанции обработки и количества повторяющихся импульсов изменялась интенсивность и суммарная энергия теплового и динамического воздействия на покрытие. При этом достигалась различная микрогеометрия поверхности покрытий, изменяющаяся глубина расплавления и степень нагрева расплавленного слоя. Для увеличения передаваемой энергии и уменьшения суммарного количества импульсов целесообразно снижение дистанции обработки.

Таблица 3

Технологические параметры импульсно-плазменной обработки композиционных оксидных покрытий (определялись как усредненные по пяти измерениям)

Покрытие	Дистанции обработки, м		Прочность сцепления, МПа		Микротвердость, Мпа	Наличие аморфной фазы, %
	Наружный слой	Прилегающий к основе	Наружный слой	Прилегающий к основе		
$Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ -15% (CaF_2-Ni)	0,14	0,08	44-46	66-69	7711-10400	93-95
	0,13	0,07	45-50	56-61	8290-11093	86-89
	0,12	0,06	46-55	45-50	8322-11793	70-73
	0,11	0,05	40-43	растрескивание	7813-10995	-
$Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ -15% (MoS_2-Ni)	0,14	0,08	45-48	64-67	7656-10207	94-95
	0,13	0,07	44-51	51-53	8449-9947	87-90
	0,12	0,06	48-58	43-48	8603-12007	69-70
	0,11	0,05	40-42	растрескивание	7936-10523	-

В табл. 3 представлены результаты исследования влияния дистанции импульсно-плазменных воздействий на прочностные характеристики и наличие аморфной фазы обрабатываемых поверхностных и прилегающих к основе слоев. Согласно данным табл. 3 оптимальные дистанции импульсно-плазменной обработки поверхностных слоев для $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (CaF_2-Ni) и $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni) - 0,12 м, а прилегающий к основе слой - 0,08 м. Наряду с дистанцией обработки оптимизировали суммарное количество импульсов для получения толщины поверхностных и прилегающих к основе слоев в пределах 0,2-0,3 мм каждый. Установлено, что необходимое количество импульсов для поверхностных слоев покрытий $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (CaF_2-Ni) и $Al_2O_3-Cr_2O-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni) составляет 6 воздействий. Необходимое и достаточное количество импульсов для полной обработки прилегающих к основе слоев всех покрытий одинаково и составляет 5 воздействий.

Триботехнические испытания проводились в условиях трения со смазкой и в отсутствие смазочного материала при нагрузке в паре трения 5 МПа в течение 10 ч, имитирующих условия работы изнашиваемых деталей двигателей внутреннего сгорания. Условия испытания (газ 1% SO_2 - 76% O_2-N_2 , соль Na_2SO_4 - 3,6%, $PbSO_4$ - 5 мг·см⁻², $T=650C^\circ$) соответствовали составу продуктов сгорания двигателей автотракторной техники. Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и заявленному изобретению, приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4, покрытия, полученные из порошков $Al_2O_3-Cr_2O_3-TiO_2$ - 15% (MoS_2-Ni), изготовленных по предлагаемому способу, имеют в 1,7 раза больше износостойкость при трении со смазкой и в 1,5 раза при сухом трении по стали, чем покрытие, полученное из порошка $Al_2O_3-TiO_2$ - 12% (MoS_2-Ni), изготовленного согласно прототипу. Таким образом, предложенный способ позволяет повысить износостойкость покрытий.

Таблица 4

Данные параметров трения и износа покрытий из порошков, полученных по прототипу и предлагаемому способу

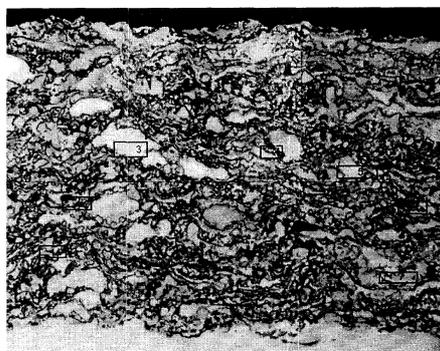
Способ получения материала	Трение по Ст 45 (условия испытания-газ 1% SO ₂ -76%O ₂ -N ₂ ; соль Na ₂ SO ₄ -3,6%PbSO ₄ -5 мг·см ⁻² , T=650С°)			
	Трение со смазкой		Сухое трение	
	Износ покр., мкм	Козф. трения	Износ покр., мкм	Нагрузка задира, кг
Прототип Al ₂ O ₃ -TiO ₂ -12%(MoS ₂ -Ni)	3,9	0,05	7,9	8,6
Предлагаемый способ Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ -TiO ₂ -15%(MoS ₂ -Ni)	2,8	0,03	5,3	10,1

Источники информации.

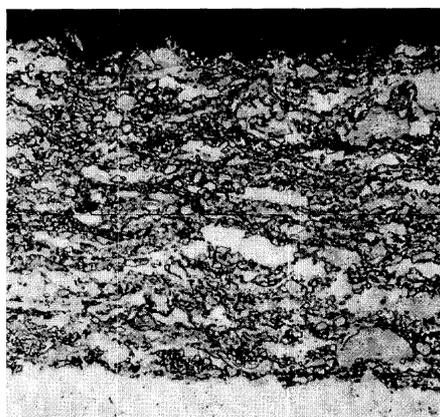
1. Патент РФ № 1986 "Способ получения износостойких покрытий", С23С 4/00, 1997.
2. Патент РФ № 12143 "Способ нанесения износостойких покрытий", С23С 4/18, 2009.
3. Патент РФ № 18088 "Способ нанесения износостойких покрытий", С23С 4/10, 2013.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

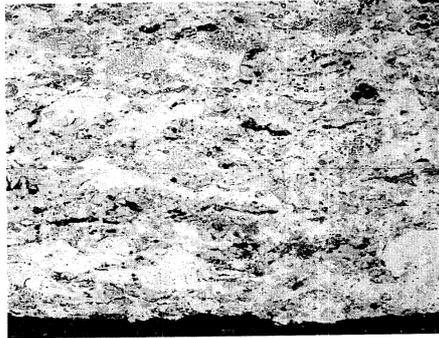
Способ нанесения износостойкого покрытия, при котором плазменным напылением формируют покрытие из композиционного порошка, полученного методом агломерирования мелкодисперсной шихты с последующим высокотемпературным спеканием, состава оксид алюминия - оксид титана - твердая смазка, плакированная никелем, обрабатывают компрессионными импульсами плазменной струи 50% площади покрытия при равномерном чередовании обработанных и необработанных участков, при этом получают покрытие, имеющее участки необработанной поверхности и участки обработанной поверхности, состоящей из двух слоев - износостойкого наружного и прилегающего к основе, отличающийся тем, что в керамическую составляющую дополнительно включают оксид хрома, при этом микротвердость участков необработанной поверхности составляет 6200-10217 МПа, износостойкого наружного слоя участков обработанной поверхности - 7740-12010 МПа, а содержание аморфной фазы в прилегающем к основе слое составляет 93-95%.



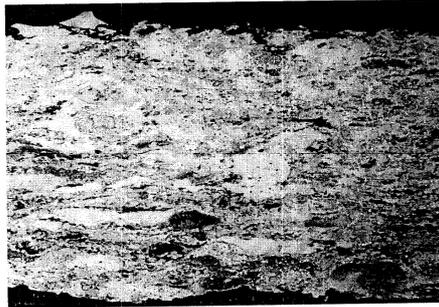
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4

