



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2004131345/02, 26.10.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.10.2004

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2006

(45) Опубликовано: 20.10.2006 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: FR 2395093 A, 19.01.1979. RU 2230628
C1, 20.06.2004. RU 2169953 C2, 27.06.2001. SU
1797603 A3, 23.02.1993. JP 1057962 A,
06.03.1989.

Адрес для переписки:

456770, Челябинская обл., г. Снежинск, а/я
245, ул. Васильева, 13, ФГУП РЯЦ-ВНИИФ,
отдел интеллектуальной собственности, Г.В.
Бакалову

(72) Автор(ы):

Сорокин Александр Николаевич (RU),
Белоусов Сергей Викторович (RU),
Агафонов Сергей Александрович (RU),
Исламгулов Филарис Фаткесламович (RU),
Дровосеков Сергей Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

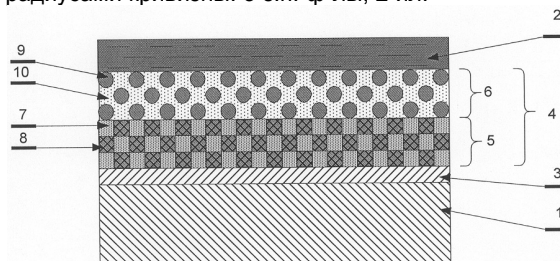
РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ, от имени которой
выступает государственный заказчик -
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО АТОМНОЙ
ЭНЕРГИИ (RU),
Федеральное государственное унитарное
предприятие "РОССИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ЯДЕРНЫЙ ЦЕНТР - ВСЕРОССИЙСКИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ТЕХНИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМЕНИ АКАДЕМИКА
Е.И. ЗАБАБАХИНА" (ФГУП РЯЦ-ВНИИФ) (RU)

(54) МНОГОСЛОЙНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлургии, а именно к конструктивному выполнению многослойного покрытия, и может быть использовано при сварке, пайке, удержании расплавленного металла при плавлении и литье. Покрытие содержит металлический слой-основу, адгезионный слой и защитный слой. Защитный слой выполнен из 2-х подслоев: внутреннего и наружного, каждый из которых имеет композиционную структуру и содержит керамическую матрицу и наполнитель. Матрица внутреннего подслоя выполнена в виде жесткого каркаса, в порах которого расположен наполнитель. В наружном подслое твердые частицы матрицы, не имеющие жесткого сцепления друг с другом, расположены в слое наполнителя. В частных воплощениях изобретения в качестве матрицы во внутреннем подслое используют оксид циркония или гадолиния, а в качестве

наполнителя - материал на основе оксидов алюминия, хрома, фосфора. В наружном подслое в качестве наполнителя используют материал, термопластичный при температурах эксплуатации. Техническим результатом изобретения является создание конструкции многослойного покрытия, надежно защищающего от жидкометаллической коррозии при длительном контакте с металлическим расплавом для конструкций, имеющих сложные поверхности с малыми радиусами кривизны. 3 з.п. ф-лы, 2 ил.



Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C23C 28/00 (2006.01)**B32B 18/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004131345/02, 26.10.2004**(24) Effective date for property rights: **26.10.2004**(43) Application published: **27.04.2006**(45) Date of publication: **20.10.2006 Bull. 29**

Mail address:

**456770, Cheljabinskaja obl., g. Snezhinsk,
a/ja 245, ul. Vasil'eva, 13, FGUP RFJaTs-
VNIITF, otdel intellektual'noj sobstvennosti,
G.V. Bakalovu**

(72) Inventor(s):

**Sorokin Aleksandr Nikolaevich (RU),
Belousov Sergej Viktorovich (RU),
Agafonov Sergej Aleksandrovich (RU),
Islamgulov Filaris Fatkeslamovich (RU),
Drovosekov Sergej Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**ROSSIJSKAJa FEDERATsIJa, ot imeni kotoroj
vystupaet gosudarstvennyj zakazchik -
FEDERAL'NOE AGENTSTVO PO ATOMNOJ
EhNERGII (RU),
Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriatie "ROSSIJSKIJ FEDERAL'NYJ
JaDERNYJ TsENTR - VSEROSSIJSKIJ NAUCHNO-
ISSLEDOVATEL'SKIJ INSTITUT TEKHNICHESKOJ
FIZIKI IMENI AKADEMIKA E.I. ZABABAKHINA"
(FGUP RFJaTs-VNIITF) (RU)**

(54) MULTI-LAYER PROTECTIVE COAT

(57) Abstract:

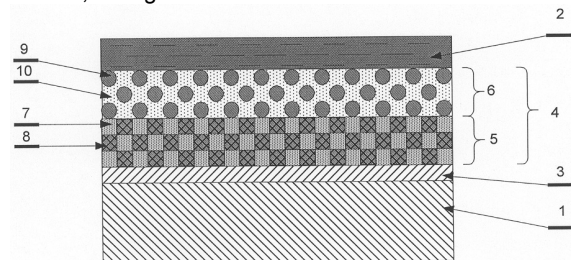
FIELD: metallurgy; application of multi-layer protective coats; welding, soldering and holding of molten metal at melting and casting.

SUBSTANCE: coat includes metal layer-base, adhesive layer and protective layer which consists of two precoats: inner and outer; each precoat has composition structure and ceramic matrix and filler. Matrix of inner precoat is made in form of rigid skeleton whose pores contain filler. Solid particles of outer precoat matrix which have no rigid bonding with one another are located in filler layer. In particular cases, matrix of inner precoat is made from oxide of zirconium or gadolinium; used as filler is material on base of aluminum, chromium and phosphorus oxides. Filler of outer precoat is

made from material which is thermoplastic at operating temperature.

EFFECT: enhanced protection against liquid metal corrosion during protracted contact with molten metal for complicated surfaces at small curvature radii.

4 cl, 2 dwg



Фиг. 1

Заявляемое изобретение относится к металлургии, а именно к конструктивному выполнению многослойного покрытия, защищающего от жидкометаллической коррозии, и может быть использовано при сварке, пайке, удержании расплавленного металла при плавлении и литье.

5 При пайке барьерные покрытия применяют для ограничения растекания припоя и предотвращения жидкометаллической коррозии отдельных участков и деталей.

При сварке на неубираемой подложке или сварке наружного слоя многослойной конструкции возможно взаимодействие корня сварного шва с нижележащим материалом, так называемая «прихватка» корня сварного шва и, как следствие, снижение несущей и деформационной способности конструкции в целом. Особенно это опасно при сварке многослойных конструкций из разнородных металлов, слои которых выполнены из металлов, образующих эвтектику на основе интерметаллидов, например при сварке титана на подложке из стали.

15 Остро данная проблема стоит при плавке, литье и подобных процессах, когда необходимо длительное время удерживать расплав металла в каком-либо сосуде, в частности, при плавке, литье и пайке припоями системы Cu-Ti и Ni-Ti. Особенность таких материалов в том, что они способны смачивать различные оксиды и керамические материалы и проникать в мельчайшие поры и трещины.

20 Одним из наиболее распространенных способов защиты конструкционных материалов от жидкометаллической коррозии, в частности изложниц при литье, является нанесение оксидных защитных покрытий.

Для предотвращения взаимодействия чугуна со стальными вставками при заливке (см. а.с. СССР №772708, МКИ В 22 D 19/02, опубл. 23.10.80) проводят нанесение оксидных защитных покрытий путем пассивирования стали в растворе нитрита натрия и последующей обработки силикатом натрия.

25 Для защиты металлических корпусов и вставок от взаимодействия с ураном при изготовлении контейнеров защитной техники из обедненного урана используют защитные слои в виде оксидной пленки. Для защиты вставок из титана от расплава урана выполняют химико-термическую обработку титана для образования на поверхности прочной оксидной пленки (см. патент РФ №2060105, В 22 D 19/00, опубл. 1996 г.).

Однако различие коэффициентов, линейного термического расширения (КЛТР) материала основы и оксидного слоя приводит к возникновению напряжений в слое материала защитного покрытия и снижению надежности защиты.

35 Наиболее близким к заявляемому техническому решению является многослойное покрытие для изготовления контейнеров защитной техники из обедненного урана. Конструкция содержит адгезионный слой, который позволяет улучшить сцепление покрытия с поверхностью основы, и защитный слой, предотвращающий взаимодействие с ураном (см. патент Франции №2395093, В 22 D 19/02, опубл. 1979 г.). Данное техническое решение выбрано в качестве прототипа заявляемого способа.

40 Однако использование твердых оксидных покрытий на металлических подложках приводит к тому, что вследствие различия физико-механических свойств покрытий и подложки, в частности КЛТР, в покрытии появляются значительные термические напряжения, превышающие прочность покрытий, и образуются дефекты в виде трещин, сколов, отслоений. Это обуславливает высокую вероятность нарушения защиты контейнеров и тиглей от расплава металла, особенно:

- при длительных выдержках;
- при смачивании материала покрытия расплавом металла;
- на участках поверхности металлических подложек с малыми радиусами кривизны.

Наличие дефектов снижает уровень защиты покрытий, особенно для контейнеров, имеющих внутренние полости сложной конфигурации.

50 Задача, решаемая изобретением, - создание конструкции многослойного покрытия, надежно защищающего от жидкометаллической коррозии при длительном контакте с металлическим расплавом для конструкций, имеющих сложные поверхности с малыми

радиусами кривизны.

Поставленная задача решается за счет того, что многослойное защитное покрытие содержит: металлический слой-основу, адгезионный слой и защитный слой. Согласно изобретению защитный слой выполнен из 2-х подслоев внутреннего и наружного, каждый

5 из которых имеет композиционную структуру и содержит керамическую матрицу и наполнитель. Матрица внутреннего подслоя выполнена в виде жесткого каркаса, в порах которого расположен наполнитель. В наружном подслое твердые частицы матрицы, не имеющие жесткого сцепления друг с другом, расположены в слое наполнителя.

10 Во внутреннем подслое в качестве матрицы используют оксид циркония или гадолиния, а в качестве наполнителя - материал на основе оксидов алюминия, хрома, фосфора. В наружном подслое в качестве наполнителя используют материал термопластичный при температурах эксплуатации, например материал на основе легкоплавкого стекла, в частности, в качестве основы стекла применяют оксид металла адгезионного слоя.

15 Возможность решения поставленной задачи обусловлена тем, что наличие термопластичного материала на поверхности непосредственно контактирующей с расплавом позволяет «залечивать» образующиеся дефекты, наличие нежесткой структуры матрицы в наружном подслое позволяет снижать скорость течения пластичного наполнителя, удерживать его на элементах с малым радиусом, препятствовать

20 значительному утонению пластичного слоя при температурах эксплуатации.

25 Внутренний подслой предотвращает контакт материала основы с металлическим расплавом и термопластичным материалом, которые могут вступать в реакцию с металлическим материалом основы или адгезионного слоя при заполнении расплавом или термопластичным материалом, образующихся при нагреве трещин. Внутренний подслой состоит из керамической матрицы, в виде жесткого каркаса, поэтому проникновение

30 расплава возможно только по капиллярным каналам, и процесс взаимодействия металлического расплава с оксидами лимитируется процессом диффузии кислорода по капиллярным каналам, а не растворением оксидов при конвективном перемешивании в объеме расплава металла. Это значительно снижает скорость взаимодействия и увеличивает время надежной защиты от коррозионного разрушения корпуса. Наполнитель

35 расположен в порах в виде смеси оксидов, свободная энергия образования которых меньше, чем у материала матрицы. Оксиды, применяемые в качестве наполнителя внутреннего защитного подслоя, обладают большей свободной энергией образования, чем оксиды, получающиеся при окислении адгезионного слоя, и не взаимодействуют с адгезионным слоем. При этом они термодинамически менее прочные, чем оксиды металла

40 расплава. При взаимодействии они образуют защитную пленку из оксида металла расплава, которая препятствует смачиванию их металлом расплава и взаимодействию с ним.

Анализ показывает, что совокупность существенных признаков прототипа не совпадает с совокупностью признаков, которая характеризует предлагаемую конструкцию покрытия.

45 Наличие отличительных признаков, позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения условию «новизна»

В процессе поиска не обнаружено технических решений, содержащих признаки, сходные с отличительными признаками заявляемого решения, кроме того, предлагаемое

50 техническое решение не следует для специалиста явным образом из уровня техники.

45 Подтверждением этого является наличие реально существующих аналогов, технический результат от использования которых значительно ниже, чем от использования предлагаемой конструкции. Это позволяет сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения условию «изобретательский уровень».

Промышленная применимость предлагаемого технического решения очевидна.

50 Конструкция может быть реализована с помощью известных в технике средств, что доказано при изготовлении опытных образцов конструкции, результаты испытаний которой приводятся ниже.

Конструкция многослойного защитного покрытия иллюстрируется чертежами.

На фиг.1 - схема расположения слоев многослойного покрытия.

На фиг.2 - микрошлиф места взаимодействия расплава и корпуса с защитным покрытием.

На металлической основе 1 корпуса изложницы (кристаллизатора, подложки для сварки или паяемой детали) создавали многослойное покрытие, предотвращающее жидкометаллическую коррозию в месте его контакта с расплавом 2. Защитное покрытие состоит из адгезионного слоя 3 из металла или сплава и защитного слоя 4, содержащего два композиционных подслоя - внутренний подслой 5 и наружный термопластичный подслой 6. Подслой 5 выполнен композиционным в виде жесткой керамической матрицы 7, поры которой заполнены наполнителем 8 из смеси оксидов. Наружный термопластичный подслой 6 защитного слоя 4 также имеет композиционную структуру. Подслой 6 содержит матрицу 9, которая выполнена в виде твердых оксидных частиц, не имеющих жесткого сцепления друг с другом, расположенных в слое наполнителя 10. В качестве наполнителя использовали, например, стекло, обладающее пластичными свойствами при температурах контакта с металлическим расплавом.

При непосредственном контакте металлической основы 1 корпуса и расплава 2 происходит их взаимодействие, и жидкометаллическая коррозия разрушает корпус. Нанесение стойкого к воздействию расплава покрытия непосредственно на поверхность корпуса не всегда возможно из-за низкой адгезии покрытия к материалу корпуса. Для адгезионного слоя подбирали материал и способ его нанесения, повышающие адгезию покрытия к корпусу.

Применяемые оксиды наполнителя 8 внутреннего защитного подслоя 5 обладают большей свободной энергией образования, чем оксиды, получающиеся при окислении адгезионного слоя, и не взаимодействуют с адгезионным слоем. При этом они менее прочные, чем оксиды металла расплава 2, поэтому при взаимодействии получали защитную пленку из оксида металла расплава, препятствующую смачиванию. Контакт расплава 2 с наполнителем 8 возможен только по капиллярным каналам матрицы 7, и процесс течения жидкого металла лимитируется процессом растворения окисной пленки в расплаве и диффузии кислорода по капиллярным каналам, а не растворением оксидов при конвективном перемешивании в объеме расплава металла, что снижает скорость взаимодействия.

В связи с тем, что материал наполнителя 8 расходуемый, необходима матрица для подслоя 5. При вступлении в реакцию наполнителя толщина его уменьшается, а матрица 7 способствует сохранению толщины подслоя 5. Матрица 7 имеет жесткую структуру, поэтому проникновение расплава 2 возможно только по образовавшимся трещинам, а не путем растворения оксидов подслоя при конвективном перемешивании в объеме расплава металла. Функции матрицы 7: во-первых - сохранение толщины подслоя при расходовании наполнителя 8, во-вторых - создание капиллярных каналов, в которых идет реакция, в-третьих - создание препятствий для диффузии кислорода, в-четвертых - снижение скорости протекания реакции расходования наполнителя 8,

Разница в значениях КЛТР внутреннего защитного подслоя 5 и металлической основы 1 корпуса, как правило, значительна, поэтому возможно образование трещин. Для исключения их негативного влияния создан термопластичный подслой 6.

Он при температурах контакта с расплавом представляет собой вязкую суспензию наполнителя с нежесткой матрицей твердых частиц. В связи с тем, что при перетекании жидкости толщина слоя может уменьшаться до полного исчезновения на локальных участках, таких как выступы или элементы с малым радиусом кривизны, использование нежесткой матрицы в пространстве термопластичного наполнителя приводит к снижению подвижности слоя, скорости течения пластичного наполнителя. Это также позволяет удерживать его на элементах с малым радиусом кривизны, препятствует значительному утонению пластичного слоя при температурах эксплуатации.

В институте данная конструкция защитного покрытия отработывалась для защиты тиглей и корпусов паяемых деталей от жидкометаллической коррозии при пайке их активным

сплавом Cu-Ti.

Многослойное покрытие, нанесенное на стальную основу, представляло адгезионный слой из вольфрама и защитный слой, состоящий из композиционных подслоев. Внутренний подслой содержал матрицу из оксида циркония, поры которой заполнены жаростойким

5 материалом в виде смеси оксидов $Al_2O_3+P_2O_5+Cr_2O_3$. Наружный подслой состоял из матрицы на основе оксида циркония, которая не имела жесткой структуры, а являлась суспензией твердых частиц в легкоплавком стекле при температуре контакта с расплавом Cu-Ti. В работе использовали вольфрамовое стекло системы $WO_3+Na_2O+K_2O+P_2O_5$.

В качестве материала адгезионного слоя был выбран вольфрам, имеющий величину

10 КЛТР меньше, чем у стали и оксида циркония.

Затем наносили покрытие из диоксида циркония, которое представляло жесткий каркас внутреннего подслоя. Такое покрытие имеет остаточную пористость. Для заполнения пор использовали смесь оксидов $Al_2O_3+P_2O_5+Cr_2O_3$, которой пропитывали пористый слой и получали композицию подслоя 5. На поверхности внутреннего подслоя создавали

15 наружный подслой, обладающий пластичными свойствами при температурах контакта с расплавом. Для этой цели использовали смесь из стекла на основе оксида вольфрама и оксида циркония.

Полученный наружный подслой защитного покрытия имел композиционную структуру, в которой твердые частицы оксида циркония в виде нежесткой матрицы, распределены в

20 наполнителе. Слой имеет жесткую структуру при обычных условиях. При нагреве его до температур, при которых происходит контакт с расплавом, наружный подслой становится пластичным за счет пластичности наполнителя. Наличие твердых частиц в композиции, позволяет регулировать подвижность подслоя и удерживать его на поверхностях с малыми радиусами, с помощью варьирования их размеров и концентрации. В зависимости от

25 времени контакта, температуры расплава, размеров деталей со сложным рельефом поверхности обрабатываются конкретные составы и параметры композиции наружного подслоя.

Контроль качества защитного покрытия после испытания в контакте с металлическим расплавом оценивали методом микрорентгеноспектрального анализа. Анализ

30 рентгеновских спектров, на границе стали с внутренней стороной покрытия, показал наличие только элементов, входящих в состав стали, и элементов, присутствующих в защитных составах, и не выявил наличия элементов расплава. Металлографический анализ (см. фиг.2) также показал отсутствие контакта расплава со сталью.

Формула изобретения

1. Многослойное защитное покрытие, содержащее металлический слой-основу, адгезионный слой и защитный слой, отличающееся тем, что защитный слой выполнен из

40 двух внутреннего и наружного подслоев, каждый из которых имеет композиционную структуру и содержит керамическую матрицу и наполнитель, при этом матрица внутреннего подслоя выполнена в виде жесткого каркаса, в порах которого расположен наполнитель, а матрица наружного подслоя - в виде твердых частиц, не имеющих жесткого сцепления друг с другом, расположенных в слое наполнителя.

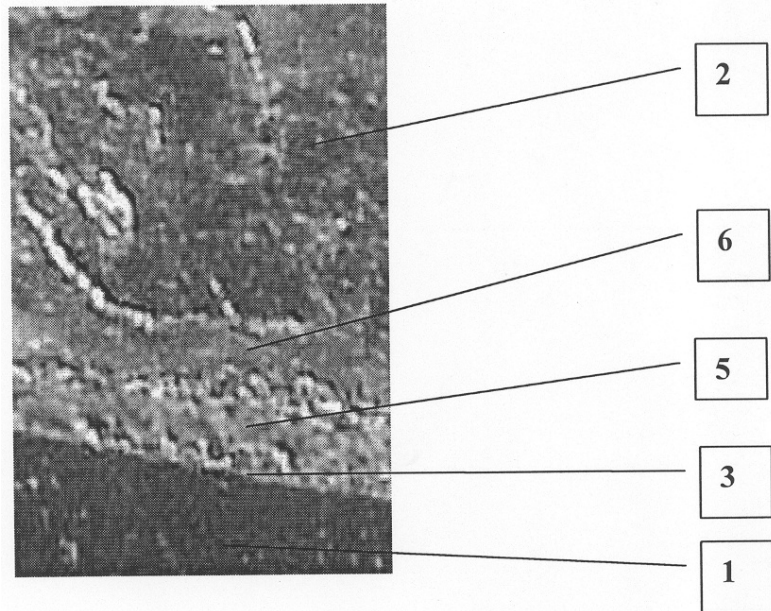
2. Многослойное защитное покрытие по п.1, отличающееся тем, что в качестве матрицы во внутреннем подслое используют оксид циркония или гадолиния, а в качестве

45 наполнителя - материал на основе оксидов алюминия, хрома, фосфора.

3. Многослойное защитное покрытие по п.1 или 2, отличающееся тем, что в наружном подслое в качестве наполнителя используют материал, термопластичный при температурах эксплуатации, например, материал на основе легкоплавкого стекла.

4. Многослойное защитное покрытие по п.3, отличающееся тем, что в качестве основы

50 стекла применяют оксид металла адгезионного слоя.



Фиг. 2