

(12) МЕЖДУНАРОДНАЯ ЗАЯВКА, ОПУБЛИКОВАННАЯ В СООТВЕТСТВИИ С
ДОГОВОРом О ПАТЕНТНОЙ КООПЕРАЦИИ (РСТ)

(19) ВСЕМИРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
Международное бюро



(43) Дата международной публикации:
22 февраля 2001 (22.02.2001)

РСТ

(10) Номер международной публикации:
WO 01/12883 A1

(51) Международная классификация изобретения⁷:
C25D 5/16, 11/02, C23C 28/00

(21) Номер международной заявки: PCT/RU99/00298

(22) Дата международной подачи:
17 августа 1999 (17.08.1999)

(25) Язык подачи: русский

(26) Язык публикации: русский

(71) Заявитель (для всех указанных государств, кроме
(US): ISLE COAT LIMITED [GB/GB]; Prospect
Chambers, Prospect Hill, Douglas, Isle of Man, IM1 2
PT (GB).

(72) Изобретатель; и

(75) Изобретатель/Заявитель (только для (US): ШАТ-
РОВ Александр Сергеевич [RU/RU]; 119619 Мос-
ква, ул. Наро-Фоминская, д. 13, кв. 27 (RU) [SHAT-
ROV, Alexandr Sergeevich, Moscow (RU)].

(74) Агент: ДЕМЕНТЬЕВ Владимир Николаевич;
119034 Москва, Пречистенский пер., д. 14, стр.1
(RU) [DEMENTIEV, Vladimir Nikolaevich, Mos-
cow (RU)].

(81) Указанные государства (национально): AL, AM,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,
CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE,
SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZW.

(84) Указанные государства (регионально): евразийский
патент (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
европейский патент (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Опубликована

С отчётом о международном поиске.

В отношении двухбуквенных кодов, кодов языков и дру-
гих сокращений см. «Пояснения к кодам и сокращени-
ям», публикуемые в начале каждого очередного выпуска
Бюллетеня РСТ.



WO 01/12883 A1

(54) Title: LIGHT ALLOY-BASED COMPOSITE PROTECTIVE MULTIFUNCTION COATING

(54) Название изобретения: ЗАЩИТНОЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА
ЛЁГКИХ СПЛАВАХ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Abstract: The invention relates to a composite protective multifunction coating containing light metals and alloys thereof (A, Mg, Ti, Nb, Al-Ti, Al-Be, Ti-Nb), consisting of a hard and resistant oxide ceramic layer having the form of a matrix and of a functional composition introduced into the matrix pores. The functional compositions are selected from a group of metals (Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, Zn, Ga) and/or between refractory compositions (carbides, oxides, nitrides, borides, metal silicides of groups IV - VI of the periodic table of elements). The inventive method consists in oxidizing the base by an electrolytic plasma process, introducing the functional compositions into the pores and carrying out completion by means of mechanical treatment. The inventive coating combines the properties of strength, hardness and resistance to wear and corrosion as well as predetermined plasticity and resistance to dynamic contact loads and vibrations.

[Продолжение на след. странице]



(57) Реферат:

Защитное многофункциональное композиционное покрытие на легких металлах и сплавах (Al, Mg, Ti, Nb, Al-Ti, Al-Be, Ti-Nb), состоящее из прочного, твердого, пористого оксидо-керамического слоя, представляющего матрицу и функционального соединения, вводящегося в поры матрицы. Функциональные соединения выбираются из ряда металлов (Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, Zn, Ga) и /или тугоплавких соединений (карбидов, оксидов, нитридов, боридов, силицидов металлов IV-VI в группы периодической системы элементов). Способ включает плазменное электролитическое оксидирование основы, введение в поры функциональных соединений и финишную механическую обработку. Покрытие приобретает сочетание повышенной прочности, твердости, износо-и коррозионной стойкости с определенной пластичностью, стойкостью к контактным динамическим нагрузкам и вибрациям.

ЗАЩИТНОЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОЕ КОМПОЗИЦИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ЛЕГКИХ СПЛАВАХ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Область техники.

Изобретение может быть использовано в различных отраслях
5 машиностроения, электронике, медицине и других областях, в которых
находят применение легкие металлы и сплавы из них. Изобретение
относится к технологии нанесения защитных покрытий на такие металлы
и сплавы, а также детали и изделия из них.

Предшествующий уровень техники.

10 Применение деталей из легких сплавов с упрочняющим
керамическим покрытием взамен деталей из традиционных материалов
(керамики, высоколегированных сталей и чугунов) позволяет
значительно увеличить ресурс работы и надежность высоконагружаемых
и быстроизнашивающихся деталей, снизить вес и улучшить
15 динамические характеристики узлов.

В настоящее время создано значительное количество твердых
керамических покрытий, но они имеют очень существенные недостатки
при эксплуатации в экстремальных условиях при дефиците или
отсутствии смазки. Такие тонкие, износостойкие покрытия как TiN, TiCN
20 из-за недостаточной смачиваемости часто разрушают смазочную пленку,
что приводит к повышению степени износа. Относительно толстые
керамические покрытия по характеру фрикционного износа близки к
спеченной керамике. Их основные недостатки – высокий коэффициент
трения и разогрев зоны трибосопряжения при дефиците смазки,
25 интенсивное изнашивание контртела в результате эффекта микрорезания,
отрыв и микроскалывание частиц керамики и их участие в ускорении
абразивного изнашивания. Дорогостоящие операции финишной доводки
поверхностей до шероховатости Ra 0.04÷0.06 мкм, лишь отчасти решают
эту проблему.

30 В последнее время все чаще предпринимаются попытки создать на
деталях из легких сплавов универсальные защитные покрытия,
способные работать в жестких экстремальных условиях, и обладающие

при этом низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, хорошей устойчивостью к агрессивным средам.

Одним из направлений создания таких покрытий является образование на защищаемой детали пористого керамического покрытия, в поры которого вводятся различные наполнители.

Так, известен способ (Патент США 5,487,826А) формирования на сплавах Al, Mg и Ti композиционного слоя, состоящего из оксидного пористого защитного покрытия с введенными в его поры частицами фторполимеров.

Известен способ (WO 97/05302) формирования на сплавах Al, Mg и Ti пористого оксидного слоя с введением в его поры при помощи золь-гель технологии частиц SiO₂.

Известен также способ (RU 2073752) введения в оксидный слой, сформированный на деталях из алюминиевого сплава, кремнийорганического олигомера с последующей термообработкой при 300-500 °С.

Общим недостатком указанных выше способов являются ограничения в их применении при повышенных температурах возникающих при работе в экстремальных условиях эксплуатации деталей, и низкие показатели тепло- и электропроводности покрытий.

Факторы трибоэлектризации и выделения теплоты существенно влияют на характер изнашивания и образования продуктов износа в парах трения. Поэтому увеличение тепло- и электропроводности композиционных покрытий идет за счет применения в них металлических или металлоподобных составляющих.

Известен способ (Патент США 5,645,896А) обработки поверхности ротора винтового насоса, на поверхность которого методом газотермического напыления наносится сначала слой крупнозернистого карбида вольфрама толщиной 50-125 мкм, а затем, никель-хромовый слой толщиной 75-150 мкм до полного закрытия карбидного слоя. Финишное полирование позволяет обеспечить требуемые размеры ротора и вскрыть выступающие вершины карбидного слоя, на которые ложится основная нагрузка при эксплуатации ротора.

В описанном способе ротор сделан из стали. Но методом газотермического напыления можно наносить покрытия практически любых составов на любые подложки. Однако с его помощью трудно формировать равномерные покрытия на деталях сложной формы. Кроме того, покрытия, нанесенные газотермическим напылением, обладают недостаточной прочностью сцепления с основой. Этот недостаток усиливается при использовании в качестве основы легких сплавов, т.к. они быстро отводят тепло и интенсивно образуют тонкие оксидные пленки под действием плазменной струи. Кроме того, легкие сплавы критичны к высокой температуре процесса напыления, т.к. поверхности алюминиевых и магниевых деталей могут быть оплавлены, а перегрев титановых сплавов приводит к снижению их усталостной прочности.

Известен способ (Патент США 5,364,522A) нанесения многофункциональных композиционных покрытий, состоящих из керамических пленок, обогащенных боридами, карбидами, нитридами, оксинитридами, и силицидами. На первом этапе процесса электрохимическим путем на подложку наносят гидроксидный керамический слой; на втором этапе в потоке газа или пара проводят обогащение (инфильтрацию) керамического слоя тугоплавкими соединениями при температуре 450-800 °C.

Получаемые по способу покрытия прочны, износостойки, коррозионно устойчивы при повышенных температурах. Однако применение в описанной технологии высоких температур делает невозможным нанесение подобных покрытий на детали из легких сплавов.

Известен способ (WO 91/13625) нанесения износостойких антифрикционных покрытий на алюминий и алюминиевые сплавы. Алюминиевая подложка сначала подвергается анодированию в 15 % растворе серной кислоты, а затем на пористую анодно-оксидную поверхность наносится слой мягкого металла индия, олова, галлия или их сочетания. Толщина анодно-оксидного покрытия составляет 1-500 мкм, толщина металлического слоя – 10-100 мкм. При этом по меньшей мере 80 % пор анодного слоя должны быть заполнены металлом.

Основным недостатком описанного способа является низкая механическая прочность и нестабильность базового анодно-оксидного покрытия.

5 Анодные покрытия толщиной свыше 10 мкм имеют большое количество пор, которые в значительной мере гидратированы (содержание воды в покрытии превышает 10 %), а также содержат в своем составе от 10 до 20 % анионов электролита, встроенных в структуру покрытия. При нагреве выше 120 °С составляющие электролита и вода удаляются из структуры покрытия, что приводит к
10 разрывам и разрыхлениям анодно-оксидного слоя и снижению его защитных свойств. Кроме того, анодно-оксидные слои состоят в основном из аморфных фаз оксидов, а, следовательно, прочность и микротвердость их невысоки.

Раскрытие сущности изобретения.

15 Задачей данного изобретения является разработка композиционного покрытия деталей из легких сплавов, обладающего хорошей износостойкостью и низким коэффициентом трения во все время эксплуатации изделия, устойчивостью к агрессивным средам, стойкостью к контактным динамическим нагрузкам и вибрациям.

20 Второй задачей данного изобретения является разработка композиционного покрытия деталей из легких сплавов, обладающего высокой износостойкостью и стойкостью к царапанию, стойкостью к эрозионному износу и к воздействию абразивных сред при повышенных температурах, устойчивостью к коррозии.

25 Третьей задачей данного изобретения является разработка экологически безопасной и сравнительно недорогой технологии нанесения композиционных покрытий на легкие сплавы, которую можно применять в серийном производстве.

30 Указанные и некоторые другие задачи решаются настоящим изобретением благодаря созданию покрытия, которое представляет собой оксидно-керамическое пористое покрытие, сформированное путем окисления поверхностного слоя защищаемого материала методом плазменно-электролитического оксидирования, в поры которого введены

металлы, такие как Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, In, Ga и их смеси или карбиды, оксиды, нитриды, бориды, силициды металлов IVв – VIв групп периодической системы Менделеева и их смесей.

5 Образование пористых оксидно-керамических покрытий на легких сплавах методом плазменно-электролитического оксидирования было предложено автором настоящего изобретения в более ранней международной заявке PCT/RU97/00408 (публикация WO 99/31303).

10 Адгезия этих покрытий к основе в 5-10 раз превышает адгезию газотермических напыленных покрытий, а прочность и микротвердость их в 2-5 раз выше, выше, чем у анодно-оксидных слоев.

Оксидирование ведется в экологически безопасных слабощелочных водных электролитах при температуре 15-55 °С. На детали подается импульсное напряжение от 100 до 1000 В (амплитудное значение).

15 Частота следования импульсов 50-3000 Гц. Плотность тока от 2 до 200 А/дм².

20 На поверхностях деталей из легких сплавов под воздействием плазмохимических реакций создается мелкокристаллический оксидный слой микротвердостью от 300 Нv до 2000 Нv в зависимости от состава сплава основы. Толщина слоя может составлять от 1 до 600 мкм.

Путем изменения режимов электролиза и состава электролита можно существенно изменять физико-механические характеристики оксидно-керамических покрытий и, прежде всего, величину открытой пористости, которая может изменяться от 5 до 35 %.

25 В результате исследований было обнаружено, что если в поры такого покрытия вводить перечисленные выше металлы или карбиды, оксиды, нитриды, бориды, силициды металлов IVв – VIв групп периодической системы и их смеси, покрытие приобретает уникальные свойства, такие как высокая прочность и твердость в сочетании с
30 пластичностью, высокая стойкость к истиранию и нанесению царапин, высокая коррозионная устойчивость к контактным механическим нагрузкам и вибрациям.

Размер пор колеблется от нескольких десятков нанометров до нескольких микрон в диаметре. Поры размером более одного микрона составляют более 90 % объема всех пор. Именно в эти поры вводится основная масса функциональных соединений.

5 Пористая структура оксидно-керамического слоя является матрицей для создания многофункционального композиционного покрытия. Причем пористость покрытия меняется по глубине покрытия. На поверхности она максимальна, а приближаясь к основному металлу уменьшается в 2-6 раз. Этим характеристикам соответствует и
10 концентрация функциональных соединений, вводимых в поры - в приповерхностном слое она максимальна и экспоненциально уменьшается с увеличением глубины покрытия. Оксидно-керамические покрытия с открытой пористостью 10-20 % представляют собой идеальную матрицу для создания композиционных покрытий путем
15 заполнения этой матрицы соединениями, обладающими определенными свойствами и выполняющими определенные функции (антифрикционные, теплопроводные, антикоррозионные и т.п.).

Микротвердость оксидно-керамического покрытия наоборот имеет максимальные значения вблизи основного металла и плавно уменьшается
20 к внешней поверхности покрытия (на 20-30 %).

Сильноразвитая поверхность пористой структуры матричного слоя обеспечивает отличную адгезию функциональных соединений к оксидному покрытию. Это обеспечивает высокую когезионную прочность композиционного покрытия.

25 Первая группа функциональных соединений вводимых в поры оксидного слоя состоит из мягких металлов Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, In, Ga и их смесей.

Металл оказывает пластифицирующее действие на композиционное покрытие. Особенность такого покрытия объясняется деформационным
30 поведением его при термомеханическом нагружении. Двухфазовая структура керамика-металл обеспечивает пятикратный прирост ударной вязкости по сравнению с чистой керамикой.

Подобные покрытия могут быть использованы также как антифрикционные. После финишной обработки на поверхности покрытия обнажаются участки оксидно-керамического слоя. Эти более прочные участки на поверхности трения воспринимают основную нагрузку и
5 повышают тем самым несущую способность поверхности.

Кроме того, более мягкие участки поверхности в процессе изнашивания образуют микроуглубления и канавки, которые являются резервуарами для смазки, и наличие которых изменяет режим трения в трибосопряжении, способствует удалению продуктов износа и тем самым
10 увеличивает работоспособность поверхности.

Учитывая режим трения в узле, наличие смазки и состояние сопрягаемых поверхностей можно формировать композиционные покрытия оптимально соответствующие конкретным условиям эксплуатации с оптимальной пористостью и оптимальным составом
15 функционального соединения в порах композиции.

Вторая группа функциональных соединений, вводимых в поры оксидного слоя состоит из тугоплавких соединений металлов IVb-VIb групп периодической системы элементов Менделеева: карбидов, оксидов, нитридов, боридов, силицидов.

Использование этих соединений отдельно или совместно с металлами в качестве функциональных материалов вводимых в керамическую матрицу покрытия придают композиционному покрытию такие свойства как высокую твердость и прочность, стойкость к повышенным температурам, исключительно высокую износостойкость.
20 Подобные соединения расположенные в порах упрочняют композиционное покрытие, изменяют его теплофизические и механические свойства.

Все вышеперечисленные функциональные соединения наносятся на пористый матричный керамический слой известными методами электролитического или химического осаждения из водных или
30 органических растворов, в том числе с использованием ультрадисперсных порошков, химическим или физическим осаждением

из газовой или паровой фаз или фрикционно-механическим методом (натираем) с применением порошков, брусков, щеток и т.п.

С помощью этих методов функциональные соединения вводятся в поры матричного оксидно-керамического покрытия на глубину от 1 до 150 мкм, в зависимости от глубины самого оксидного покрытия и объема пор в нем.

Рабочая поверхность подвергается финишной механической обработке (полированию, лаппингованию, тонкому шлифованию, хонингованию, суперфинишу) до достижения требуемых размеров деталей и шероховатости поверхностей или до момента вскрытия (обнажения) вершин оксидно-керамического покрытия. Механическая обработка позволяет снять излишние слои функциональных соединений и равномерно распределить оставшуюся часть по поверхности. Механическая обработка также позволяет устранить необходимость в приработке поверхностей трения.

Краткое описание рисунков.

На приложенных рисунках представлены:

на Фиг. 1- сечение образца с нанесённым композиционным покрытием, где 1 – связующий функциональный материал; 2 – поры в оксидном матричном покрытии; 3 – оксидно-керамическое матричное покрытие; 4 – переходный слой между основным металлом и оксидным покрытием; 5 – основной металл;

на Фиг. 2- сечение образца после финишной обработки (полирования) композиционного покрытия. 1 – связующий функциональный материал; 2 – поры в оксидном матричном покрытии; 3 – оксидно-керамическое матричное покрытие; 4 – переходный слой между основным металлом и оксидным покрытием; 5 – основной металл; 6 – выступы оксидного покрытия на рабочей поверхности.

Примеры осуществления изобретения.

Нижеследующие примеры приводятся в качестве конкретных иллюстраций заявляемого изобретения. Однако, следует принять во

внимание, что изобретение не ограничивается теми конкретными деталями, которые рассматриваются в приведенных примерах.

Пример 1 (сравнительный)

Образец из сплава D16 (AlCu4Mg2) представляет из себя кольцо с
5 размерами $D=40$ мм, $d=16$ мм и $h=12$ мм. Наружная цилиндрическая поверхность подвергается плазменному электролитическому оксидированию в течение 120 мин в фосфатно-силикатном электролите (рН 11) при температуре 30°C . Режим анодно-катодный; плотность тока 20 А/дм^2 ; величина (амплитуда) конечного напряжения: анодного 600 В, катодного 190 В. Глубина оксидно-
10 керамического покрытия 120 мкм, микротвердость 1800 Нv, открытая пористость 20 %.

Пример 2

Образец из сплава D16 (AlCu4Mg2) подвергнут той же обработке, что и в примере 1 и имеет те же характеристики: глубина оксидного
15 покрытия - 120 мкм, микротвердость 1800 Нv, открытая пористость 20 %.

Образец был подвергнут химическому никелированию, а затем полированию, Глубина проникновения никеля после полирования около 10 мкм. Причем концентрация никеля максимальна в приповерхностном слое и
20 экспоненциально уменьшается с увеличением глубины покрытия.

Пример 3

Образец из сплава АК4-2 (AlCu2, Mg2 Fe Ni) подвергнут плазменному электролитическому оксидированию в течение 90 минут в фосфатно-силикатном электролите (рН 11) при температуре 30°C .
25 Режим анодно-катодный; плотность тока 15 А/дм^2 ; величина конечного напряжения: анодного 550 В, катодного 120 В. Глубина оксидно-керамического покрытия 70 мкм, микротвердость 1550 Нv, открытая пористость 16 %.

На образец методом химического осаждения из газовой фазы был нанесен
30 композиционный слой, состоящий из 20 % Cr и 80 % Cr_3C_2 . В процессе осаждения образец нагревался до 300°C . После этого образец полировался. Глубина проникновения функционального соединения Cr-Cr₃C₂ в пористую структуру составила около 7 мкм.

Пример 4

Образец из сплава ВТ6 (TiAl6V4) оксидировался в алюминатно-сульфатном электролите (рН 9) в течение 20 минут при температуре 20 °С. Режим: анодный; плотность тока 50 А/дм²; величина конечного
5 анодного напряжения 300 В. Глубина оксидного покрытия 15 мкм, микротвердость 690 Нv, открытая пористость 12 %.

На образец методом химического осаждения из газовой фазы был нанесен слой никеля. В процессе осаждения образец нагревался до 200 °С. После этого цилиндрическая поверхность образца полировалась. Глубина проникновения
10 никелевого соединения в пористую структуру слоя составила 3 мкм.

Пример 5

Образец из сплава ВМД12 (MgZn6MnCu) оксидировали в алюминат-фторидном электролите (рН 12) в течение 40 минут при температуре 20 °С. Режим: анодно-катодный; плотность тока 8 А/дм²;
15 величина конечного напряжения: анодного 350 В, катодного 130 В. Глубина оксидно-керамического покрытия 30 мкм, микротвердость 750 Нv, открытая пористость 25 %.

На образец методом химического осаждения из газовой фазы был нанесен композиционный слой никеля. В процессе осаждения образец нагревался до 200
20 °С. После этого цилиндрическая поверхность образца полировалась. Глубина проникновения никелевого соединения в пористую структуру слоя составила 10 мкм.

Пример 6

Образец из сплава АБМ-3 (AlBe60Mg2) - типа локаллой - оксидировался в фосфатно-силикатном электролите (рН 11) в течение
25 120 минут при температуре 30 °С. Режим анодно-катодный; плотность тока 15 А/дм²; величина конечного напряжения: анодного 480 В, катодного 110 В. Глубина оксидно-керамического покрытия 100 мкм, микротвердость 790 Нv, открытая пористость 18 %.

На образец методом химического осаждения из газовой фазы был нанесен композиционный слой никеля. В процессе осаждения образец нагревался до 200 °С. После этого цилиндрическая поверхность образца

полировалась. Глубина проникновения никелевого соединения в пористую структуру оксидного слоя 8 мкм.

Испытания пар трения, образованных деталями с различными типами покрытий и контробразцами из закаленной стали проводили на универсальной машине трения.

Была выбрана схема кольцо-цилиндр с перекрещивающимися осями, реализующая точечный контакт. К подвижному образцу - кольцу, на которое нанесено исследуемое покрытие, прижимается неподвижный образец из стали ШХ15 твердостью HRC₃ 58-60.

Испытания проводились в режиме граничного трения, когда перед испытанием на покрытый образец наносилось несколько капель веретенного масла. Скорость скольжения составляла 2 м/с, нормальная нагрузка в контакте образцов - 75 Н. Время испытания 60 с. На каждом кольце проводилось 10 идентичных испытаний, по результатам которых рассчитывались средние значения характеристик.

При исследованиях оценивались также трибохарактеристики, как износостойкость, коэффициент трения, нагрузочная способность. Износостойкость оценивалась по весовому и размерному износу путем сопоставления размеров пятен на стальном образце и убыли массы образца с покрытием.

Результаты триботехнических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1.

№ образца, подвергнутого испытанию (№ примера)	Износ образца с покрытием, мг	Площадь пятна износа стального контртела, мм ²	Коэффициент трения
1	1,96	2,83	0,439
2	0,25	1,18	0,202
3	0,16	1,46	0,232
4	0,63	0,74	0,185
5	0,75	0,55	0,171
6	0,19	1,23	0,225

Результаты испытаний показывают эффективность использования композиционных покрытий на различных подложках по сравнению с обычным оксидно-керамическим покрытием на алюминиевом сплаве. Так коэффициент трения снижается почти вдвое, износ контртела - в 2-5 раз, а износ самого покрытого кольца - до 10 раз.

Промышленная применимость.

Благодаря таким уникальным свойствам предлагаемого композиционного покрытия, как высокая прочность и твердость, в сочетании с определенной пластичностью, исключительная стойкость к истиранию и нанесению царапин, высокая коррозионная устойчивость в агрессивных средах, стойкость к контактным механическим нагрузкам и вибрациям, открывается возможность значительного расширения применения деталей из легких сплавов.

При этом увеличивается срок службы и надежность деталей, работающих в экстремальных условиях при одновременном воздействии различных видов износа (абразивный износ при повышенных температурах и в агрессивных средах, динамические контактные нагрузки и вибрации).

Широкая гамма металлов и тугоплавких соединений, используемая в качестве вводимых в пористую керамическую матрицу функциональных материалов, позволяет подбирать оптимальные характеристики композиционных покрытий для реальных условий применения.

Предложенный способ получения защитных покрытий отличается экологической безопасностью, невысокими затратами и пригоден для использования в промышленном масштабе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Защитное композиционное покрытие, наносимое на легкие металлы, их сплавы и интерметаллидные соединения, а также на изготавливаемые из них детали, отличающееся тем, что оно представляет собой пористое оксидно-керамическое матричное покрытие, образуемое путем окисления поверхностного слоя защищаемого материала методом плазменного электролитического оксидирования, в поры которого введено по меньшей мере одно из функциональных соединений, выбранных из следующей группы металлов Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, In, Ga и их смесей и следующих соединений: карбидов, оксидов, нитридов, боридов, силицидов металлов IVв - VIв групп периодической системы элементов Менделеева и их смесей.
2. Композиционное покрытие по п. 1, отличающееся тем, что оно нанесено на легкие металлы Al, Mg, Ti, Nb, их сплавы, а также соединения Al-Ti, Ti-Nb, Al-Be.
3. Композиционное покрытие по п. 1, отличающееся тем, что оксидно-керамическое матричное покрытие имеет открытую пористость 5-35%, предпочтительно 10-12%, причем пористость уменьшается по толщине покрытия в направлении вглубь от наружного слоя, микротвердость оксидно-керамического покрытия составляет 300-2000 HV, причем микротвердость увеличивается по толщине покрытия в направлении вглубь от наружного слоя, а полная толщина оксидно-керамического слоя составляет 1-600мкм, предпочтительно 3-150 мкм.
4. Композиционное покрытие по п. 3, отличающееся тем, что функциональные соединения вводятся в поры матричного оксидно-керамического покрытия на глубину 1-150 мкм, предпочтительно 2-100 мкм.
5. Способ нанесения защитного композиционного покрытия на легкие металлы, их сплавы и интерметаллидные соединения, а также на

изготавливаемые из них детали, отличающийся тем, что он включает следующие этапы:

а) плазменное электролитическое оксидирование поверхностного слоя защищаемого материала;

5 б) введение в поры оксидного слоя, созданного на этапе а) по меньшей мере одного функционального соединения, выбранного из из следующей группы металлов Ni, Cu, Co, Fe, Cr, Mo, Ti, Al, Sb, Ag, Zn, Cd, Pb, Sn, Bi, In, Ga и их смесей и следующих соединений: карбидов, оксидов, нитридов, боридов, силицидов металлов IVв - VIв групп
10 периодической системы элементов Менделеева и их смесей;

в) механическая финишная обработка поверхности композиционного покрытия.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что плазменное электролитическое
15 оксидирование ведут при напряжении 100-1000 В, плотности тока 2-200 А/дм², частоте следования импульсов 50-3000Гц в слабых воднощелочных электролитах при температуре 10-55 °С.

7. Способ по п. 5, отличающийся тем, что введение в поры покрытия
20 функциональных соединений осуществляется электрохимическим осаждением из водных или органических растворов, в том числе с использованием ультрадисперсных порошков.

8. Способ по п. 5, отличающийся тем, что введение в поры покрытия
25 функциональных соединений осуществляется химическим осаждением из водных или органических растворов.

9. Способ по п. 5, отличающийся тем, что введение в поры покрытия
30 функциональных соединений осуществляется химическим осаждением из газовой фазы.

10. Способ по п. 5, отличающийся тем, что введение в поры покрытия функциональных соединений осуществляется с помощью методов физического осаждения.
- 5 11. Способ по п. 5, отличающийся тем, что введение в поры покрытия функциональных соединений осуществляется с помощью фрикционно-механического натирания с применением порошков, брусков или щеток.
- 10 12. Способ по любому из пунктов 5-11, отличающийся тем, что финишная механическая обработка композиционного покрытия выбирается из следующих операций: полирование, тонкое шлифование, лаппингование, хонингование, суперфиниш и ведется до момента соответствия фактических размеров заданным или до вскрытия вершин выступов матричного оксидно-керамического слоя.

1/1

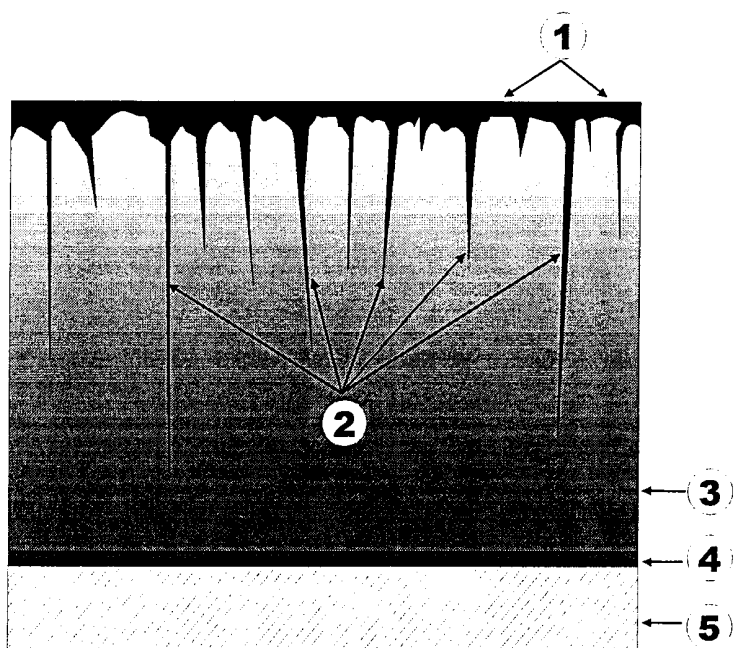


Fig. 1.

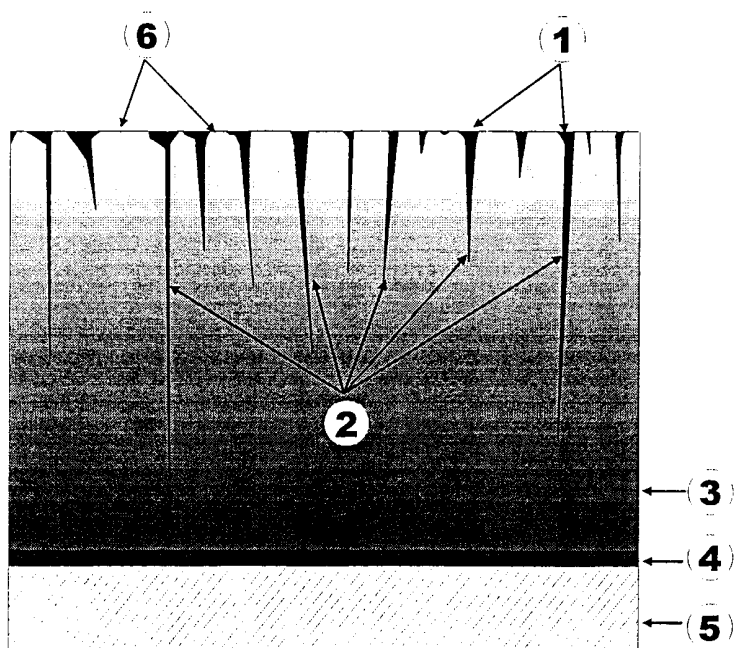


Fig. 2.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/RU 99/00298

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7: C25D5/16, C23C28/00 C25D11/02 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC-7		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7: C25D 5/00, 5/16, 5/48, 5/52, 11/00, 11/02, 11/04, 11/06, 11/18, 11/20, 11/24, C23C 26/00, 28/00, 28/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 3401951 C1 (FRAUNHOFER –GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 29 August 1985 (29.08.85) the claims, the abstract.	1-12
A	WO 99/31303 A1 (ISLE COAT LIMITED, et al) 24 June 1999, (24.06.99) the claims	1-12
A	WO 86/04618 A1 (FUJITSU LIMITED) 14 August 1986, (14.08.86) the abstract.	1-12
A	DE 3724614 A1 (COVINO, CHARLES RINGOES) 28 January 1988, (28.01.88) the claims, the abstract.	1-12
A	Under editorship, K. PAUELLA et al. Osazhdenie iz gazovoi fazy. Atomizdat, Moscow, 1970, pages. 176-178, 191-192	1-12
A	KHASUI A. et al. Naplavka i napylenie, Moscow, Mashinostroenie, 1985 pages. 178-179	1-12
A	SU 726213 A (GAVZE A.L. et al) 05 April 1980 (05.04.80) the claims.	1-12
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☐ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 March 2000 (15.03.2000)		Date of mailing of the international search report 13 April 2000 (13.04.2000)
Name and mailing address of the ISA/RU		Authorized officer Telephone No.

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕ

Международная заявка №

PCT/RU 99/00298

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

Согласно международной патентной классификации (МПК-7)

C25D5/16, 11/02, C23C 28/00

В. ОБЛАСТИ ПОИСКА:

Проверенный минимум документации (система классификации и индексы) МПК-7:

C25D 5/00, 5/16, 5/48, 5/52, 11/00, 11/02, 11/04, 11/06, 11/18, 11/20, 11/24, C23C 26/00, 28/00, 28/02

Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в поисковые подборки:

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, поисковые термины):

С. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ:

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	DE 3401951 C1 (FRAUNHOFER - GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 29.08.1985, формула, реферат	1-12
A	WO 99/31303 A1 (ISLE COAT LIMITED и др.) 24.06.1999, формула	1-12
A	WO 86/04618 A1 (FUJITSU LIMITED) 14.08.1986, реферат	1-12
A	DE 3724614 A1 (COVINO, CHARLES RINGOES) 28.01.1988, формула, реферат	1-12
A	Под ред. К.ПАУЭЛЛА и др. Осаждение из газовой фазы. Атомиздат, Москва 1970, стр. 176-178, 191-192	1-12
A	ХАСУИ А. и др. Наплавка и напыление, Москва, Машиностроение, 1985 стр. 178-179	1-12

☒ последующие документы указаны в продолжении графы С.

☐ данные о патентах-аналогах указаны в приложении

* Особые категории ссылочных документов:

A документ, определяющий общий уровень техники

E более ранний документ, но опубликованный на дату международной подачи или после нее

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

P документ, опубликованный до даты международной подачи, но после даты испрашиваемого приоритета и т.д.

T более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

X документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну и изобретательский уровень

Y документ, порочащий изобретательский уровень в сочетании с одним или несколькими документами той же категории

& документ, являющийся патентом-аналогом

Дата действительного завершения международного поиска: 15 марта 2000 (15.03.2000)

Дата отправки настоящего отчета о международном поиске: 13 апреля 2000 (13.04.2000)

Наименование и адрес Международного поискового органа:

Федеральный институт промышленной собственности

Россия, 121858, Москва, Бережковская наб., 30-1

Факс: 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА

Уполномоченное лицо:

Н. Скопинцева

Телефон № (095)240-25-91

ОТЧЕТ О МЕЖДУНАРОДНОМ ПОИСКЕМеждународная заявка №
PCT/RU 99/00298**С. (Продолжение), ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
А	SU 726213 А (ГАВЗЕ А.Л. и др.), 05.04.1980, формула	1-12