



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110987** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C23C 28/00
C23C 30/00
B82Y 30/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

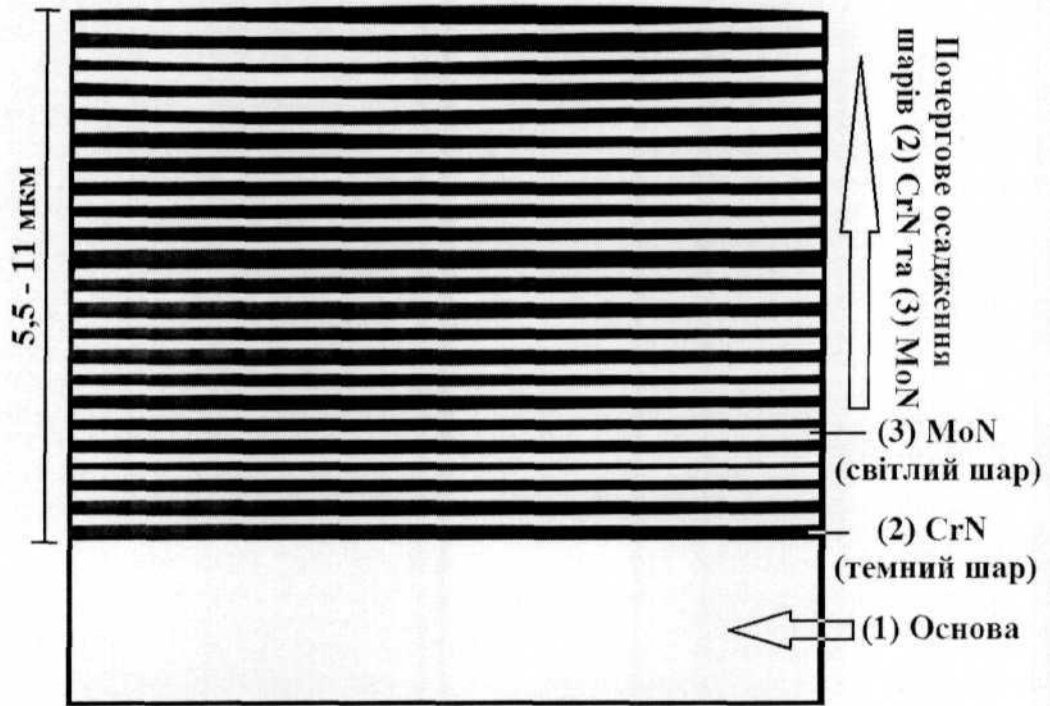
<p>(21) Номер заявки: u 2016 04523</p> <p>(22) Дата подання заявки: 22.04.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.10.2016</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.10.2016, Бюл.№ 20</p>	<p>(72) Винахідник(и): Погребняк Олександр Дмитрович (UA), Кравченко Ярослав Олегович (UA), Лісовенко Маргарита Олександрівна (UA), Береснєв В'ячеслав Мартинович (UA), Бондар Олександр В'ячеславович (UA), Столбовий В'ячеслав Олександрович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p>
--	--

(54) ІНСТРУМЕНТ АБО ВИРІБ З БАГАТОШАРОВИМ НАНОМАСШТАБНИМ ПОКРИТТЯМ

(57) Реферат:

Інструмент або виріб з багатошаровим наномасштабним покриттям містить основу, виконану із твердого сплаву, наприклад сталі, на яку нанесене багатошарове зносостійке покриття. Багатошарове покриття складається з почергово нанесених шарів із CrN, товщиною 2,5-40 нм при наступному співвідношенні, ат. %: Cr 45-55, N 45-55 та із MoN, товщиною 4-40 нм при наступному співвідношенні, ат. %: Mo 45-55, N 45-55. При цьому шар CrN з шаром MoN утворюють бішар CrN/MoN, товщиною 6,5-80 нм. Загальна кількість бішарів становить від 80 до 530, а загальна товщина покриття складає від 5,5 до 11 мкм, та отримане методом вакуумно-дугового випаровування. Тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні становив $P_N=3 \cdot 10^{-3}$ Торр, а постійний негативний потенціал основи $-U_b$ від -20 до -70 В.

UA 110987 U



Корисна модель належить до машинобудування, а саме до конструкційних матеріалів з металевою основою, з багатокомпонентним і багат шаровим наноструктурним захисним покриттям, які є в даний час основою для здійснення захисту виробів з різним функціональним призначенням.

5 Способи отримання конденсованих наноструктурних матеріалів досить різноманітні, проте всі вони основані на механізмі інтенсивної дисипації енергії, яка відбувається при формування наноструктур. За допомогою високоенергетичних іонно-плазмових потоків можна формувати абсолютно нові матеріали зі структурою, що демонструє унікальні властивості.

10 Серед таких матеріалів особливий інтерес представляють тонкі мікро-нанокристалічні покриття, одержані за допомогою вакуумно-дугового осадження.

Особливий інтерес представляє одержання покриття на основі нітридів перехідних металів групи IVA-VIA, які характеризуються високою твердістю, термічною стабільністю і гарною корозійною стійкістю.

15 Відомий виріб [1] описує ріжучий інструмент із покриттям із твердого сплаву, металокераміки, кераміки, кубічного нітриду бору або матеріалу на основі сталі з твердим, зносостійким покриттям, що містить принаймні один шар нітриду металу. Покриття містить щонайменше один шар термічно стабілізованого кубічного структурованого $(Ti_{1-(x+z)} Si_x Me_z)N$ фази з $0,04 < x < 0,20$ і $0 < z < 0,10$, із постійними елементним складом по всьому шару, де Me - один або декілька металів Y, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe і Zn із товщиною від 0,5 до 10 мкм. Зазначений шар осаджують з використанням катодного випарювання. Це покриття особливо корисне для захисту нержавіючої сталі і жаротривких сплавів.

Основним недоліком є те, що покриття можна використовувати тільки для ріжучого інструменту. Окрім того, другим недоліком є невелика товщина.

25 Відомий також виріб [2], що описує тіло, виготовлене з низьковуглецевого дисперсійно-затверділого залізо-кобальт-молібден/вольфрам-азотного сплаву, яке має покриття, що нанесене методом PVD (PlasmaVapourDeposition) або CDV (ChemicalVapourDeposition). Товщиною не менше 0,8 мкм. При цьому щонайменше один шар покриття має склад $(\Sigma Me_x Al_y)N$, практично однофазну гранецентровану кубічну кристалічну структуру. Найближчий до основи шар покриття складається з $(Cr_x Al_x)N$.

30 Основним недоліком є невисока твердість ≤ 30 ГПа, а також слабка стійкість до високих температур 600÷700 °C).

Найбільш близьким за технічною суттю до об'єкта, що заявляється, є інструмент або виріб з багат шаровим покриттям [3], яке містить сталеву основу із нанесеним на неї тришаровим зносостійким покриттям, як нижній шар, який нанесений безпосередньо на сталеву основу, використаний оксид алюмінію товщиною від 50 до 120 мкм при наступному співвідношенні, ат. %: ніобій 50±5, азот 50±5, як останній верхній шар, який нанесений на шар нітриду ніобію, використаний склад із титану, гафнію, ніобію, кремнію і азоту товщиною від 1,5 до 6,0 мкм при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: 23,2-28,5, гафній 38,5-42,2, кремній 7,8-9,0, азот - інше. Окрім цього верхній шар із титану, гафнію і азоту складається із двох фаз, які містять нанорозмірні зерна твердого розчину (Ti, Hf/N) із типовими розмірами нанозерен 4÷25 нм, і аморфної фази α -Si₃N₄ товщиною від 0,4 до 1,2 мкм. Засобами найближчого аналога не можна досягти високих показників твердості (до 40 ГПа) та абразивної міцності (до 145 Н) при відповідній до заявленого об'єкта загальній товщині покриття (до 10 мкм проти 120 мкм у найближчого аналога). Крім того, відоме тришарове покриття має недостатньо високу стійкість до утворення тріщин у приповерхневій області, що призводить до руйнування захисного шару різального інструменту на початковому етапі застосування. До недоліків також слід віднести недостатній механічний опір ударам та деформації завдяки низькій в'язкості та міцності кромки покриття.

50 В основу корисної моделі поставлена задача удосконалення інструменту або виробу з багат шаровим наномасштабним покриттям, в якому завдяки особливостям його конструктивних елементів, зокрема шарів та речовин, з яких вони виконані, зміни товщини та їх кількості і процесу його отримання, зокрема високому тиску реакційного газу азоту та подачі на основу негативного потенціалу зміщення, суттєво поліпшуються технічні характеристики виробу, такі як: твердість, модуль пружності, адгезійна міцність шарів між собою та з основою, також забезпечується висока стійкість до утворення тріщин та покращення трибологічних якостей.

60 Поставлена задача вирішується тим, що у відомому інструменті або виробі з багат шаровим наномасштабним покриттям, що містить основу, виконану із твердого сплаву, наприклад сталі, на яку нанесене багат шарове зносостійке покриття, згідно з корисною моделлю, багат шарове покриття складається з почергово нанесених шарів із CrN, товщиною 2,5-40 нм при наступному співвідношенні, ат. %: Cr 45-55, N 45-55 та із MoN, товщиною 4-40 нм при наступному

співвідношенні, ат. %: Mo 45-55, N 45-55, причому шар CrN з шаром MoN утворюють бішар CrN/MoN, товщиною 6,5-80 нм, при цьому загальна кількість бішарів становить від 80 до 530, а загальна товщина покриття складає від 5,5 до 11 мкм, та отримане методом вакуумно-дугового осадження, причому тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні становив $P_{N-3} \cdot 10^{-3}$ Торр, а постійний негативний потенціал основи $-U_b$ від -20 до -70 В.

Використання інструменту або виробу з багатошаровим наномасштабним покриттям у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, забезпечує суттєве підвищення твердості, високу адгезійну міцність зчеплення до основи та шарів між собою, а також високу стійкість до утворення тріщин та зносу.

Відзначимо, що завдяки високому тиску при осадженні відбувається посилення зв'язку між осаджуваним металом і атмосферним азотом та призводить до стабілізації покриття за складом. Концентрація азоту в шарах покриття на рівні від 45 до 55 ат. % свідчить про близький до стехіометричного склад покриття та наявність високого рівня внутрішніх напруг, що збільшують твердість покриття, оскільки величина параметру решітки прямо пропорційна вмісту азоту. Високий тиск азотної атмосфери обумовлює формування ізоструктурних фаз мононітриду хрому CrN і γ -Mo₂N з кубічними (структурний тип NaCl) ґратами в обох шарах, що призводить до збільшення показників твердості.

Постійний негативний потенціал основи $-U_b$ значною мірою впливає на формування структурного стану. Подання низького $-U_b = -20$ В при однаковому типі кристалічних решіток формує зростання кристалітів з віссю [311], перпендикулярною площині зростання, що проявляється у відносному посиленні інтенсивності відповідного рефлексу. При цьому зі збільшенням $-U_b$ до значення, що перевищує за абсолютним значенням -70 В відбувається перехід від полікристалічного нетекстурованого стану (починаючи з $-U_b = -20$ В) до переважної орієнтації росту кристалітів при осадженні з віссю аксіальної текстури [100]. Збільшення вираженості осі текстури [100] прямо пропорційна росту товщини шарів. Результати дослідження твердості таких покриттів показали, що при низькому $-U_b = -20$ В при зменшенні товщини шарів до 2,5÷40 нм спостерігається підвищення твердості багатошарового композиту, що можна пов'язати з характерними ефектами зменшення розміру зерен.

Покриття отримані в умовах низького радіаційного впливу ($-U_b = -20$ до -70 В) з найвищою твердістю показують і високі адгезійні властивості. Так за даними скретч-випробувань критичне навантаження руйнування становить 145 Н, а саме руйнування носить досить однорідний характер, що проявляється у відсутності виражених відколів на всіх стадіях зносу.

Таким чином, все це збільшує ресурс робочого інструменту або виробу, забезпечує захист деталей при роботі в умовах тривалого контакту, інтенсивного тертя та важких ударних навантажень.

Обґрунтованим обмеженням загальної товщини покриття на рівні 11 мкм є рентабельність його виготовлення, оскільки збільшення кількості бішарових періодів, а як наслідок і збільшення загальної товщини покриття, не призведе до подальшого значного покращення мікротвердості, натомість значно зросте собівартість виготовлення. Окрім цього, за рахунок збільшення загальної товщини покриття, можливе погіршення механічних властивостей через нерівномірність охолодження конструктивних шарів та їх подальшу куполоподібну деформацію [4, 5]. Якщо загальна товщина багатошарового наномасштабного покриття є меншою за 5,5 мкм, то покриття не буде відповідати заявленим фізико-механічним властивостям. CrN - нітрид хрому, має низький коефіцієнт тертя та має гарну зносостійкість, MoN (Mo₂N) має стійкість до зношування при високих температурах експлуатації до 700 °С. При переході бішару товщиною від нано- до десятків нанометрів наноструктурного покриття ці властивості підсилюються, тобто покриття мають низький коефіцієнт тертя, гарну зносостійкість при високих температурах вже майже при 1000 °С.

Суть корисної моделі пояснюється кресленням, де показане розташування шарів, нанесених безпосередньо на основу із сталі.

Інструмент або пристрій з багатошаровим покриттям містить інструментальну основу (1) із твердого сплаву, наприклад сталі. На основу (1) нанесене зносостійке покриття. Зносостійке покриття складається з по чергово нанесених шарів (2) CrN та (3) MoN (що утворюють собою бішар CrN/MoN), загальна кількість бішарів в покритті становила від 80 до 530, за умови загальної товщини покриття від 5,5 до 11 мкм. Нижній шар (2) нанесений безпосередньо на основу (1) і складається із CrN, товщина цього шару знаходиться на рівні від 2,5 ÷ 40 нм. Співвідношення компонентів шару, ат. %: азот 45 ÷ 55, хром 45 ÷ 55. Другий шар (3) нанесений на шар (2) і складається з MoN, товщина цього шару рівні 4-40 нм. Співвідношення компонентів, ат. %: азот 45 ÷ 55, молібден 45 ÷ 55. Товщина бішару CrN/MoN складає 6,5-80 нм. Елементний

склад по металевим компонентам близький до еквіатомного (атомне відношення Mo/Cr змінюється при цьому від 0.90 до 0.93).

5 Покриття були отримані вакуумно-дуговим методом, здійснювалося осадження на сталеву основу із двох джерел (Mo і Cr), тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні становив $P_N=3 \cdot 10^{-3}$ Торр, швидкість осадження при цьому була близько 3 нм/с. Осадження здійснювалося при заданому часу витримки або безперервному обертанні закріплених на підкладках зразків зі швидкістю 8 об/хв., що дозволило отримати шари товщиною близько 10 нм, із загальним числом шарів 1060 (або 530 бішарів). Згідно із корисною моделлю, загальна товщина покриття становить близько 11 мкм. В процесі осадження на підкладку подавався постійний негативний потенціал величиною від $-U_b = -20$ до $-U_b = -150$ В. При цьому зі збільшенням $-U_b$, до значення, що перевищує за абсолютним значенням -70 В відбувається перехід від полікристалічного нетекстурованого стану (починаючи з $-U_b=20$ В) до переважної орієнтації росту кристалітів при осадженні з віссю аксіальної текстури [100]. Збільшення вираженості осі текстури [100] прямо пропорційна росту товщини шарів. Було отримано шари із товщинами 12, 20, 70 та 300 нм. Найбільша твердість інструменту або виробу досягається при наявності в шарі Cr-N фази CrN з кубічною ґраткою і порівняно малою областю гомогенності за складом.

10 Результати дослідження твердості таких покриттів показали, що при низькому $-U_b = -20$ В та зменшенні товщини шарів спостерігається підвищення твердості багат шарового композиту, зі зміною $-U_b$ до -150 В така тенденція зберігається до товщини шарів близько 40 нм, менше якої спостерігається падіння твердості.

15 Для підтвердження високих фізико-механічних характеристик різального інструменту або виробу з багат шаровим наномасштабним покриттям, який заявляється, проводили наступні дослідження. Фазово-структурний аналіз проводився методом рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні Cu - K α . Поділ профілів на складові здійснювалося з використанням пакету програм "New-Profile". Елементний склад досліджувався енергодисперсійним методом на растровому електронному мікроскопі FE1 NovaNanoSEM 450. Товщина покриттів визначалася на цьому ж растровому мікроскопі по бічних зрізах системи "покриття - основа". Твердість покриттів вимірювалася за допомогою твердоміра моделі ДМ 8 методом мікро-Віккерса, при навантаженні на індентор 0.2 Н.

20 Визначення адгезійної та когезійної міцності, стійкості до подряпин і з'ясування механізму руйнування покриттів виконувалося із застосуванням скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхню покриття алмазним сферичним індентором типу "Роквелл С" з радіусом заокруглення 200 мкм наносилися подряпини при безперервно наростаючому навантаженні. Одночасно реєструвалися потужність сигналу акустичної емісії (АЕ), коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора, а також величина нормального навантаження. Для отримання достовірних результатів на поверхню кожного зразка з покриттям наносилось по три подряпини. Випробування проводилися при таких умовах: навантаження на індентор наростала від 0,9 до 70 Н.

25 Згідно з скетч-випробуваннями, критичне навантаження руйнування становить 145 Н, а саме руйнування носить досить однорідний характер, що проявляється у відсутності виражених відколів на всіх стадіях зносу, що визначаються критичними точками L_c . Коефіцієнт тертя становить 0.15, що свідчить про те, що запропонована структура має покращені трибологічні якості у порівнянні з найближчим аналогом.

30 Таким чином, для системи MoN/CrN при $-U_b = -150$ В вже при товщині шарів менше 40 нм відбувається перемішування з утворенням твердого розчину, що призводить до різкого зниження твердості багат шарової композиції. Для досягнення найвищих механічних властивостей при товщині шарів $h \sim 12$ нм подається, для підвищення адгезії, негативний потенціал, який повинен бути невеликим, що досягалося в роботі подачею $-U_b = -20$ В. При цьому найвищі за величиною значення твердості (до 40 ГПа) досягаються при співвідношенні Mo/Cr менше 0.9.

35 Отже, використання запропонованого інструменту або виробу, в залежності від показників зовнішнього покриття конструкції в порівнянні з найближчим аналогом, має збільшену твердість. Окрім цього, виріб характеризується високою адгезійною міцністю зчеплення до основи та шарів між собою, а також високу стійкість до утворення тріщин та зносу.

55 Джерела інформації:

1. US, 20110058912 A1, US 12/919, 269, опубліковано 10.03.2011.
2. UA, 91381, МПК B23D, 27/00, B23P 15/28, B22F 3/10, C22C 38/10, опубліковано 10.11.2008.
3. UA, 89998U, МПК C23C28/00, C23C30/00, опубліковано 12.05.2014.

4. A.D. Pogrebnjak, O.M. Ivasishin, V.M. Beresnev, Arc-evaporated nanoscale multilayer nitride-based coatings for protection against wear, corrosion, and oxidation Usp. Fiz. Met., V. 17, P. 7-39 (2016).

5. N. Jiang, Y.G. Shen, Y. -M. Mai, T. Chan et al., Mater.Sci. Eng. B, 106: 163 (2004).

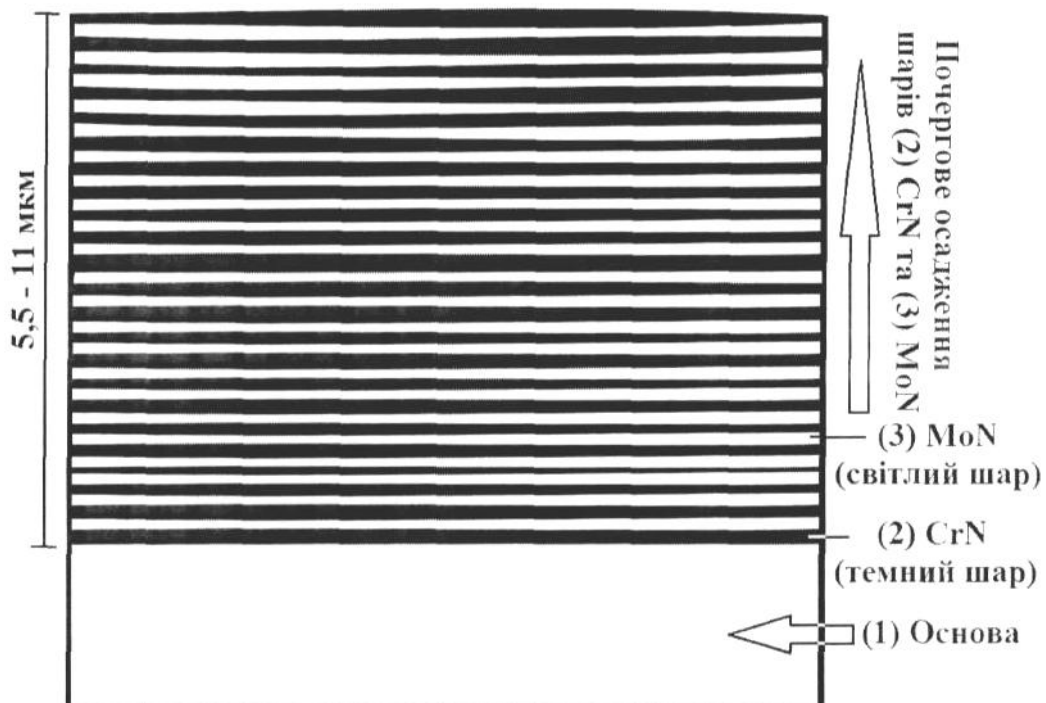
5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Інструмент або виріб з багатошаровим наномасштабним покриттям, що містить основу, виконану із твердого сплаву, наприклад сталі, на яку нанесене багатошарове зносостійке покриття, який **відрізняється** тим, що багатошарове покриття складається з по чергово нанесених шарів із CrN, товщиною 2,5-40 нм при наступному співвідношенні, ат. %: Cr 45-55, N 45-55 та із MoN, товщиною 4-40 нм при наступному співвідношенні, ат. %: Mo 45-55, N 45-55, при цьому шар CrN з шаром MoN утворюють бішар CrN/MoN, товщиною 6,5-80 нм, причому загальна кількість бішарів становить від 80 до 530, а загальна товщина покриття складає від 5,5 до 11 мкм, та отримане методом вакуумно-дугового випаровування, при цьому тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні становив $P_N=3 \cdot 10^{-3}$ Торр, а постійний негативний потенціал основи $-U_b$ від -20 до -70 В.

10

15



Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

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

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