



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **132347** (13) **U**
(51) МПК (2019.01)
C23C 28/00
C23C 30/00
B82Y 30/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

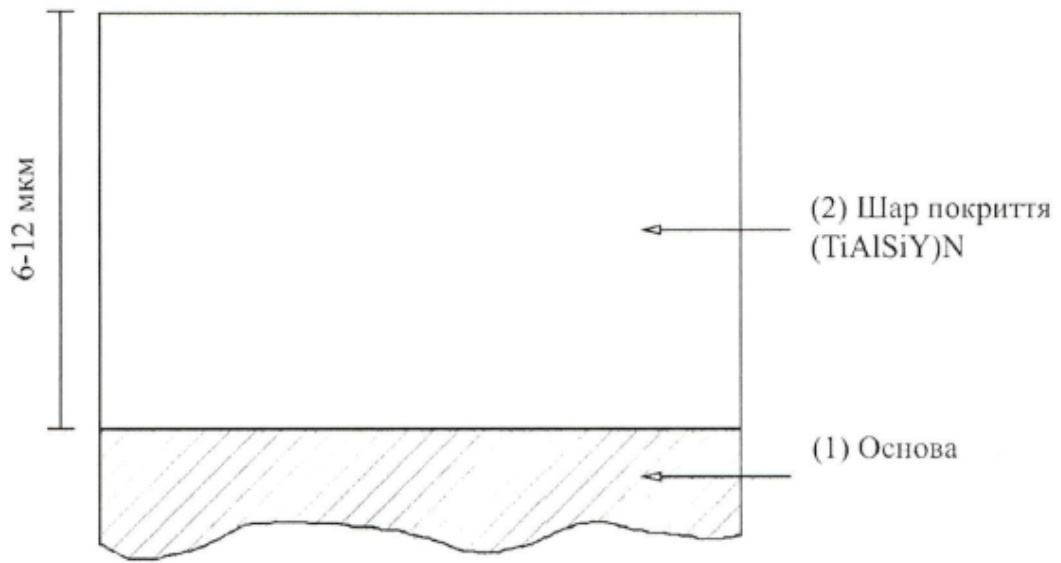
<p>(21) Номер заявки: u 2018 08944</p> <p>(22) Дата подання заявки: 27.08.2018</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.02.2019</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.02.2019, Бюл.№ 4</p>	<p>(72) Винахідник(и): Смирнова Катерина Василівна (UA), Кравченко Ярослав Олегович (UA), Погребняк Олександр Дмитрович (UA), Береснев В'ячеслав Мартинович (UA), Столбовий В'ячеслав Олександрович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p>
---	---

(54) ВИРІБ АБО ІНСТРУМЕНТ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМ НАНОКОМПЗИТНИМ ПОКРИТТЯМ

(57) Реферат:

Виріб або інструмент з багатокомпонентним наноккомпозитним покриттям містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним покриттям, яке виконане із титану, алюмінію, хрому та азоту, і одержане методом вакуумно-дугового осадження. Нітридне покриття складається принаймні з одного двофазного шару товщиною від 6 до 12 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який складається з основної фази твердого розчину із гранецентрованою кубічною ґраткою, оточеної фазою з аморфною структурою. При цьому покриття додатково містить ітрію. При осадженні нанесеного на основу нітридного покриття тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,67$ Па, а постійний від'ємний потенціал на підкладці $U_n=-200$ В.

UA 132347 U



Корисна модель належить до галузей машинобудування, приладобудування та авіабудування, а саме до конструкційних матеріалів різного технологічного призначення із металевою основою, які можуть використовуватися у вигляді покриттів для підвищення зносостійкості, корозійної стійкості, та стійкості до окиснення виробів і пристроїв із широким діапазоном функціональних призначень.

Для збільшення працездатності та надійності вузлів тертя, таких як деталі ріжучих інструментів, що працюють в екстремальних умовах, зазвичай не потрібно підвищувати властивості всього об'ємного матеріалу, а досить модифікувати його поверхневий шар. Ця задача може бути вирішена шляхом створення захисного покриття на поверхні виробу, при цьому особлива увага приділяється багатоелементним нітридним системам, які завдяки високим фізико-механічним та трибологічним властивостям дозволяють здійснювати обробку таких матеріалів, як жаростійкі, загартовані, мартенситні сталі та інші, які вимагають високих швидкостей обробки та викликають підвищений знос інструменту. Наявність захисного покриття на поверхні змінює механізм зносу основного матеріалу інструмента в зоні трибоконтaktu з оброблюваним матеріалом. Наприклад таким чином можна різко збільшити твердість і знизити знос матеріалу, на який нанесене покриття, при жорстких умовах ковзання або механічної обробки, одночасно забезпечуючи низьке тертя і відмінний захист від корозії або хімічної деградації. Тому створення нітридних покриттів, що володіють високою твердістю, зносостійкістю і підвищеною корозійною стійкістю, є актуальним завданням на сьогоднішній день.

Відомо, наприклад, нанокompозитне захисне покриття TiSiBN [1] для обробки металів високошвидкісним різанням без застосування змащувально-охолоджувальних рідин, нанесене на основу з металу, кераміки або карбід вольфраму методом радіочастотного магнетронного розпилення, яке складається з нижнього та верхнього шарів, послідовно нанесених на поверхню підкладки, при цьому найближчий до основи перехідний шар товщиною 200-300 нм має склад TiB₂, а верхній шар з нанокompозитною структурою, товщина якого 2-5 мкм, складається з нанозерен TiN розміром 5-10 нм, оточених аморфною матрицею SiBN. Твердість покриття не перевищує значення 43 ГПа. Недоліком зазначеного аналога є різке зниження зносостійкості при роботі з важкооброблюваними сплавами та металами через розтріскування поверхневого шару. Також у випадку осадження покриттів методом магнетронного розпилення щільність струму недостатньо висока для забезпечення достатнього змішування компонентів на границі покриття-підкладка, що ускладнює процес отримання щільної структури.

Відомо також багатокомпонентне покриття, нанесене на підкладки з карбиду вольфраму [2] методом вакуумно-дугового випаровування, що містить тугоплавкий шар M_{1-x}Al_xN, де x ≥ 0,4 та M - титан, хром або цирконій, при цьому покриття має товщину щонайменше 5 мкм, твердість від 25 ГПа до 35 ГПа та залишкові напруги стиснення менше ніж 2,5 ГПа. Недоліком зазначеного покриття є недостатньо висока твердість через структуру, яка складається із суміші кубічної та гексагональної фаз, та складний процес отримання.

Найближчим аналогом за технічною суттю та результатом, який досягається при його використанні, до корисної моделі вибрано багатокомпонентне покриття виду (Ti-Al-Mo-Cr-V-Si) N для ріжучого і формотворного інструменту [3], яке отримано методом вакуум-дугового осадження та складається із шару Ti-Al-N, легованого атомами молібдену, хрому, ванадію і кремнію. Шар покриття нанесений безпосередньо на металеву основу та має загальну товщину 10 мкм. Засобами найбільш близького аналога можна досягти показників твердості лише до 44 ГПа, так як при обраних параметрах осадження може формуватися нанокристалічна структура із надвеликими зернами, що призводить до погіршення фізико-механічних властивостей покриття. Ще одним недоліком аналога є складність отримання описаного покриття, так як необхідно використовувати два або більше попередньо сплавлених катодів - титановий катод з домішками молібдену, хрому, ванадію, і алюмінієвий катод з домішками кремнію, що збільшує грошові та енергетичні витрати при виробництві його запропонованого. Також однією з причин недостатньої зносостійкості зазначеного аналога є незадовільна припрацьовуваність, тобто в процесі тертя структура покриття не сприяє швидкому встановленню оптимального рельєфу поверхні, що не приводить до зниження тиску і температури у зоні контакту.

Засобами найближчого аналога не можна досягти показників твердості, що перевищують 49 ГПа та високої стійкості до зносу багатокомпонентного нанокompозитного покриття, в якому завдяки конструктивним елементам та особливостям виготовлення суттєво поліпшуються основні характеристики виробу, зокрема забезпечуються високі показники твердості, зносостійкості та адгезійної міцності зчеплення покриття до основи.

В основу корисної моделі поставлена задача створення інструменту або виробу з багатокомпонентним нанокompозитним покриттям, в якому завдяки конструктивним елементам

та особливостям виготовлення суттєво поліпшуються характеристики виробу, зокрема забезпечуються високі показники твердості, адгезійної міцності зчеплення до основи та зносостійкості.

5 Поставлена задача вирішується тим, що у виробі або інструменті з багатокомпонентним
 10 нанокompatитним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним
 покриттям, яке виконане із титану, алюмінію, хрому та азоту, і одержане методом вакуумно-
 дугового осадження, згідно з корисною моделлю, нітридне покриття складається принаймні з
 одного двофазного шару товщиною від 6 до 12 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який
 15 складається з основної фази твердого розчину із гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК),
 оточеної фазою з аморфною структурою, причому покриття додатково містить ітрії при
 наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 24,5-30,1, алюміній 13,0-19,1, кремній 1,7-
 5,8, ітрії 0,4-3,6, азот 49,4-52,5, крім того при осадженні нанесеного на основу нітридного
 покриття тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,67$ Па, а постійний від'ємний потенціал на
 підкладці $U_n = -200$ В.

15 У результаті формування нанокompatитної структури, яка складається з нанозерен (Ti, Al) N
 з гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК), оточених фазою α -Si₃N₄ з аморфною структурою,
 дозволяє отримати високу твердість, зносостійкість, стійкість до окиснення та низький
 коефіцієнт тертя завдяки великій об'ємній частці межі поділу. При цьому тверда фаза нітриду
 (Ti, Al) N відповідає за високу зносостійкість при великих навантаженнях, а м'яка аморфна фаза
 20 зменшує коефіцієнт тертя [4]. Ітрії сприяє збільшенню стійкості до окислення завдяки
 формуванню фази YO₂ на межі зерен [5].

Отримання покриття загальною товщиною більше 12 мкм буде економічно не вигідно та
 супроводжуватися зміною фазово-структурного стану з укрупненням кристалографічного зерна
 та надбанням властивостей об'ємного тіла, внаслідок чого відбудеться втрата надтвердого
 25 стану. Якщо загальна товщина буде меншою за 6 мкм, багатокомпонентне нанокompatитне
 покриття не відповідатиме заявленим механічним та трибологічним властивостям.

Таким чином, використання виробу або інструменту з багатокомпонентним
 нанокompatитним покриттям у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні,
 30 забезпечує високу адгезійну міцність зчеплення до основи, високу зносостійкість, а також
 підвищення твердості до значень, що дозволяють класифікувати покриття як надтверде.

Суть корисної моделі пояснюється кресленням, де показано розташування шару
 двохфазного покриття, нанесеного безпосередньо на основу зі сталі.

Виріб або інструмент з багатокомпонентним нанокompatитним покриттям містить
 інструментальну основу (1) із сталі, на яку безпосередньо нанесене захисне багатокомпонентне
 35 нітридне покриття з одного шару (2), який має основну фазу твердого розчину (Ti, Al) N з ГЦК
 структурою решітки, яка оточена аморфною фазою α -Si₃N₄, та складається із суміші титану,
 алюмінію, кремнію, ітрію і азоту при наступному співвідношенні, ат. %: титан 24,5-30,1, алюміній
 13,0-19,1, кремній 1,7-5,8, ітрії 0,4-3,6, азот 49,4-52,5. Нанокристалічна фаза твердого розчину
 40 приводить до формування надтвердого стану, в той час як аморфна фаза нітриду кремнію
 дозволяє мінімізувати процеси окиснення матеріалу інструмента [5].

Покриття були осаджені вакуумно-дуговим методом на сталеву основу за допомогою
 модернізованої установки "Булат-6". Катод був виготовлений за допомогою установки іскрового
 плазмового спікання SPS 25-10 та представляв собою сплав TiAlSiY у наступному
 співвідношенні компонентів, ат. %: титан - 58, алюміній - 38, кремній - 3, ітрії - 1. Для
 45 поліпшення міцності адгезії покриття, сталеву основу попередньо очищали та нагрівали до
 400 °C іонами аргону протягом 3-6 хв. Осадження багатокомпонентного нанокompatитного
 покриття здійснювалося з одного джерела протягом 120 хв. зі швидкістю приблизно 0,08 мкм/хв,
 що дозволяло отримувати покриття із загальною товщиною від 6 до 12 мкм.

Для підтвердження високих механічних та трибологічних характеристик функціонального
 50 виробу або інструменту з багатоелементним нанокompatитним покриттям, який заявляється,
 проводили відповідні випробування.

Дослідження структурно-фазового стану осаджених покриттів здійснювалося методом
 рентгенівської дифрактометрії в Cu-K α випромінюванні (1,54 Å) з кроком 0,05° на установці
 ДРОН-4. Елементний склад покриттів вивчався за допомогою електронної растрової мікроскопії
 55 на Quanta 200 3D з мікросондом EDS та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) з
 використанням багатоканальної UHV системи.

Адгезійну міцність та стійкість до подряпин визначали за допомогою скретч-тестера Revetest
 (CSM Instruments). Вимірювання мікротвердості проводили на автоматизованому твердометрі
 AFFRI DM-8 методом мікро-Вікерса при навантаженні 0,5 Н.

Триботехнічні випробування покриттів проводилися згідно стандартної схеми "кулька-диск" на автоматизованому високотемпературному трибометрі High-Temperature Tribometer (CSM Instruments) із застосуванням фактографічного аналізу доріжки зносу покриттів і плями зносу на контртілі (кулька з корунду Al_2O_3 діаметром 6 мм). Випробування зносостійкості проводили на повітрі при навантаженні 5 Н, лінійній швидкості 15 см/с, радіусом кривизни зносу 5 мм і довжиною доріжки тертя 500 метрів.

Під час скретч-тестів були розраховані значення критичних навантажень L_{C1} - L_{C5} , результати випробувань наведені у таблиці. Тобто поява першої тріщини спостерігається при $L_{C1}=5,4$ Н, а пластичне руйнування багатокомпонентного нанокompозитного покриття виникає при великому навантаженні $L_{C5}=184,9$ Н. При цьому спостерігається відсутність нерівномірного розшарування матеріалу покриття. У результаті, були отримані низькі значення швидкості зносу: для багатокомпонентного нанокompозитного нітридного покриття - $1,06 \times 10^{-5}$ мм³/Н·м, а для Al_2O_3 контртіла - $9,03 \times 10^{-7}$ мм³/Н·м. Коефіцієнт тертя дорівнював 0,42, що свідчить про те, що запропоноване захисне покриття має покращені трибологічні якості у порівнянні з найближчим аналогом.

Таблиця

Значення критичних навантажень L_c , Н

L_{C1}	L_{C2}	L_{C3}	L_{C4}	L_{C5}
5,4	8,9	18,6	33,7	184,9

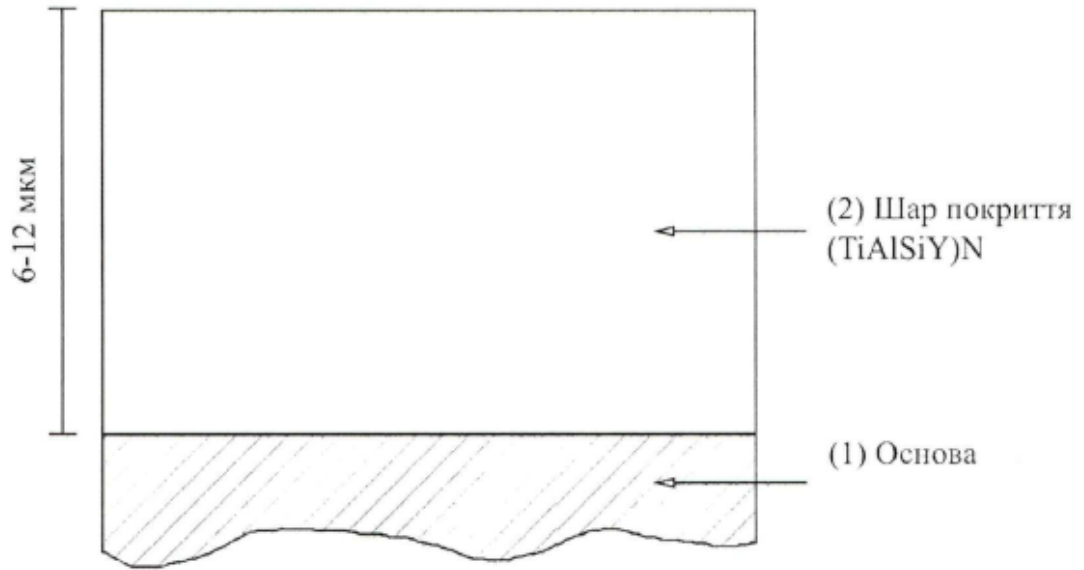
Встановлено, що мікротвердість покриття за Віккерсом склала 49.5 ГПа та досягається за рахунок формування двохфазної системи, що складається з твердого розчину (TiAlSiY) N та аморфної матриці Si_3N_4 за певних технологічних умов осадження. Окрім цього, виріб характеризується високою адгезійною міцністю зчеплення до основи та зносостійкістю. Під час випробувань багатокомпонентні нанокompозитні покриття (TiAlSiY) N продемонстрували низькі значення коефіцієнту зносу ($1,06 \times 10^{-5}$ мм³/Н·м) та коефіцієнта тертя (0,42), відсутність нерівномірного розшарування матеріалу покриття, при цьому пластичне руйнування не спостерігалось аж до значень критичної напруги 184,9 Н. Таким чином, використання запропонованого виробу або інструменту дозволяє збільшити зносостійкість і термін служби при обробці жаростійких, загартованих, мартенситних сталей та інших надтвердих матеріалів.

Джерела інформації:

1. Патент CN, 104805408 B, опубліковано 19.05.2015.
2. Патент US, 9168664 B2, 13/969,330, опубліковано 27.10.2015.
3. Патент UA, 95405 U, МПК C23C 14/24, опубліковано 25.12.2014.
4. Pogrebnyak, A.D., Bagdasaryan, A.A., Pshyk, A., Dyadyura, K. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering //Phys.-Usp. - 2017. - V. 60 (6). - P. 586-607.
5. Smyrnova K.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Litovchenko S.V., Borba-Pogrebnyak S.O., Manokhin A.S., Klimenko S.A., Zhollybekov B., Kupchishin A.I., Kravchenko Y.O., Bondar O.V. Microstructure and Physical-Mechanical Properties of (TiAlSiY)N Nanostructured Coatings Under Different Energy Conditions //Met. Mater. Int. - 2018. - <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0110-y>.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Виріб або інструмент з багатокомпонентним нанокompозитним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним покриттям, яке виконане із титану, алюмінію, хрому та азоту, і одержане методом вакуумно-дугового осадження, який **відрізняється** тим, що нітридне покриття складається принаймні з одного двофазного шару товщиною від 6 до 12 мкм, нанесеного безпосередньо на основу, який складається з основної фази твердого розчину із гранецентрованою кубічною ґраткою (ГЦК), оточеної фазою з аморфною структурою, причому покриття додатково містить ітрії при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 24,5-30,1, алюміній 13,0-19,1, кремній 1,7-5,8, ітрії 0,4-3,6, азот 49,4-52,5, крім того, при осадженні нанесеного на основу нітридного покриття тиск робочої атмосфери становив $P_N=0,67$ Па, а постійний від'ємний потенціал на підкладці $U_n=-200$ В.



Комп'ютерна верстка О. Рябко

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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