

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **11698**

(13) **С1**

(46) **2009.04.30**

(51) МПК (2006)

С 23С 14/00

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЬТИСЛОЙНОГО
ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ**

(21) Номер заявки: а 20061353

(22) 2006.12.28

(43) 2008.08.30

(71) Заявитель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(72) Авторы: Фролов Игорь Станиславович; Гречихин Леонид Иванович; Иващенко Сергей Анатольевич; Голушко Виктория Маратовна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Белорусский национальный технический университет (ВУ)

(56) RU 2087585 С1, 1997.

ВУ а20040347, 2005.

RU 96120506 А, 1998.

RU 1828142 С, 1995.

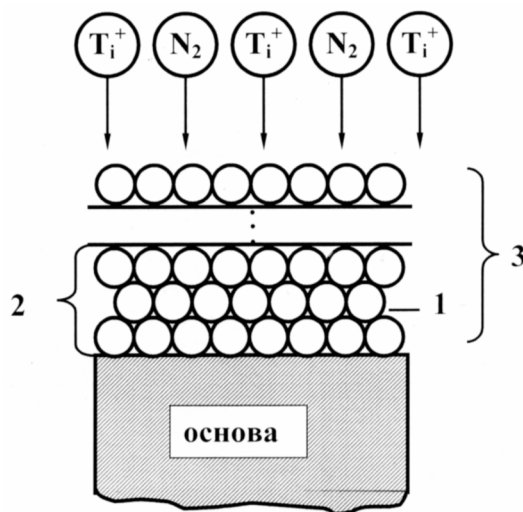
US 6478931 В1, 2002.

ЛЮБИМОВ В.В. и др. Трение и износ. - 1992. - Т. 13. - № 5. - С. 935-938.

(57)

Способ получения мультислойного вакуумно-плазменного покрытия, включающий очистку и нагрев поверхности основы, и послойное нанесение материала покрытия, **отличающийся** тем, что послойное нанесение материала покрытия осуществляют в импульсном режиме формированием каждого слоя путем последовательного нанесения атомарных монослоев материала покрытия, температуру Т формирования каждого из которых определяют из выражения:

$$T = \frac{\dot{Q}_{ni} \cdot \tau \cdot S \cdot (C_o \cdot M_{\Gamma} + C_{\Pi} \cdot M_{\Pi} - 3 \cdot k_B)}{3 \cdot k_B \cdot (C_o \cdot M_{\Gamma} + C_{\Pi} \cdot M_{\Pi})},$$



Фиг. 1

ВУ 11698 С1 2009.04.30

где \dot{Q}_{ni} - тепловой поток при формировании i -го атомарного монослоя материала покрытия, Вт/м²;

i - номер атомарного монослоя материала покрытия;

τ - время формирования одного атомарного монослоя материала покрытия, с;

S - площадь одного места адсорбции основы, м²;

C_o - удельная теплоемкость материала основы, Дж/(кг·К);

M_{Γ} - масса молекулы реакционного газа, кг;

C_{Π} - удельная теплоемкость материала покрытия, Дж/(кг·К);

M_{Π} - масса молекулы материала покрытия, кг;

k_B - постоянная Больцмана, Дж/К,

причем формирование каждого атомарного монослоя осуществляют при $0,1T_{пл} \leq T \leq 0,8T_{пл}$,

где $T_{пл}$ - температура плавления материала покрытия, К.

Изобретение относится к области нанесения покрытий в вакууме и может быть использовано в станко- и приборостроении, а также в других отраслях промышленности для создания защитных покрытий на изделиях, подверженных повышенному износу.

Известен способ получения вакуумно-плазменного покрытия [1], включающий очистку поверхности основы и ее нагрев посредством ионной бомбардировки с последующим нанесением слоя покрытия заданной толщины.

Недостатком данного способа является снижение износостойкости покрытий с увеличением их толщины вследствие роста температуры в поверхностном слое и развития неблагоприятной столбчатой структуры покрытия, а также увеличения внутренних напряжений в покрытии и уменьшения его адгезии к основе.

Прототипом заявляемого способа является способ получения мультислойного вакуумно-плазменного покрытия [2], включающий очистку и нагрев поверхности основы и послойное нанесение материала покрытия.

Недостатками прототипа являются невозможность регулирования температуры в поверхностном слое и, как следствие, формирование столбчатой, крупнозернистой структуры покрытия с большими напряжениями между крупными кристаллами. Такие покрытия имеют склонность к растрескиванию при механических воздействиях и характеризуются увеличением сквозной пористости, уменьшением твердости и слабой адгезией покрытия к основе. Все это приводит к снижению износостойкости получаемых покрытий.

Задачей, решаемой изобретением, является повышение износостойкости вакуумно-плазменного покрытия.

Поставленная задача достигается тем, что в заявленном способе, включающем очистку и нагрев поверхности основы, и послойное нанесение материала покрытия, послойное нанесение материала покрытия осуществляют в импульсном режиме формированием каждого слоя путем последовательного нанесения атомарных монослоев материала покрытия, температуру T формирования каждого из которых определяют из выражения:

$$T = \frac{\dot{Q}_{ni} \cdot \tau \cdot S \cdot (C_o \cdot M_{\Gamma} + C_{\Pi} \cdot M_{\Pi} - 3 \cdot k_B)}{3 \cdot k_B \cdot (C_o \cdot M_{\Gamma} + C_{\Pi} \cdot M_{\Pi})},$$

где \dot{Q}_{ni} - тепловой поток при формировании i -го атомарного монослоя покрытия, Вт/м²;

i - номер атомарного слоя материала покрытия;

τ - время формирования одного атомарного монослоя покрытия, с;

S - площадь одного места адсорбции основы, м²;

C_o - удельная теплоемкость материала основы, Дж/(кг·К);

BY 11698 C1 2009.04.30

C_{Π} - удельная теплоемкость материала покрытия, Дж/(кг·К);

M_{Π} - масса молекулы материала покрытия, кг;

M_{Γ} - масса молекулы реакционного газа, кг;

k_B - постоянная Больцмана, Дж/К,

причем формирование каждого атомарного монослоя осуществляют при $0,1 T_{\text{пл}} \leq T \leq 0,8 T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ - температура плавления материала покрытия, К.

Формирование каждого слоя покрытия в импульсном режиме работы путем последовательного нанесения атомарных монослоев материала покрытия обеспечивает получение слоистой ультрадисперсной (квазиаморфной) структуры покрытия с неупорядоченно ориентированными зернами. Покрытия с такой структурой (мультислойные) обладают комплексом свойств, недостижимых для монослойных и многослойных покрытий. В частности, для них характерна значительно большая твердость в сочетании с высокой вязкостью материала покрытия. При этом обеспечивается высокая адгезия к основе и малая пористость в сочетании с минимальным сопротивлением сдвиговым нагрузкам. В результате покрытия характеризуются большой устойчивостью к процессам хрупкого разрушения, носящим стохастический характер, и минимальной глубиной разрушения при схватывании контактирующих поверхностей в процессе трения. Все это способствует улучшению эксплуатационных свойств и увеличению износостойкости поверхностного слоя изделия.

При температуре формирования атомарных монослоев покрытия менее $0,1 T_{\text{пл}}$ материала покрытия температура на поверхности изделия является недостаточной для эффективного прохождения плазмохимических реакций. Поэтому покрытие осаждается в виде рыхлого слоя, характеризующегося высокой пористостью и низкой адгезией к основе, что не позволяет использовать такие покрытия в качестве износостойких. При температуре формирования атомарных монослоев покрытия более $0,8 T_{\text{пл}}$ материала покрытия в покрытии начинается интенсивное формирование столбчатой структуры, что также приводит к снижению износостойкости покрытия.

Сущность изобретения поясняется чертежами: на фиг. 1 изображена схема формирования вакуумно-плазменного покрытия нитрида титана (TiN), полученного по заявляемому способу; на фиг. 2 - зависимость температуры слоя покрытия от количества атомарных монослоев TiN.

Сущность способа поясняется следующим примером конкретного выполнения.

На установке вакуумного напыления УРМ3.279.048 в импульсном режиме работы испарителя производилось осаждение мультислойного покрытия TiN на образцы из стали 12Х18Н10Т. Режимы осаждения: ток дуги $I = 90$ А, напряжение на образце $U = 100$ В, давление реакционного газа (азота) в вакуумной камере $P = 8 \cdot 10^{-2}$ Па. Скорость осаждения покрытия для данных режимов составляет $V = 0,18$ мкм/мин. Атомарные монослои 1 (фиг. 1) материала покрытия в каждом слое 2 наносились до температуры, соответствующей 0,35; 0,5; 0,55; 0,6 и 0,9 температуры плавления материала покрытия ($T_{\text{пл}}$), которая для TiN равна 3220 К. Контроль температуры покрытия осуществлялся платино-родиевой термопарой через специальное отверстие в образце с выводом ее сигнала на регистрирующий потенциометр ПП-63. Общая толщина покрытия 3 была принята равной 7 мкм.

Предварительный расчет температуры для каждого атомарного монослоя наносимого слоя покрытия проводился по формуле (1) при следующих постоянных параметрах: площадь одного места адсорбции основы $S = 8,1796 \cdot 10^{-20}$ м; удельная теплоемкость стали 12Х18Н10Т $C_0 = 745$ Дж/(кг·К); удельная теплоемкость материала покрытия $C_{\Pi} = 598$ Дж/(кг·К); масса молекулы материала покрытия $M_{\Pi} = 103 \cdot 10^{-27}$ кг; масса молекулы азота $M_{\Gamma} = 46,5 \cdot 10^{-27}$ кг; постоянная Больцмана $k_B = 13,8 \cdot 10^{-24}$ Дж/К; время образования одного атомарного монослоя покрытия $\tau = 0,093$ с.

Тепловой поток в покрытии при формировании i -го атомарного монослоя рассчитывался по формуле:

BY 11698 C1 2009.04.30

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{ni} = & \Theta_{N_2-TiN} \cdot \frac{n^2}{n + n_{Ti}} \cdot v_{пад} \cdot \left(\frac{M_{N_2} v_{пад}^2}{2} + E_{св.N_2-TiN} \right) + \\ & \Theta_{Ti-TiN} \cdot \frac{n_{Ti}^2}{n + n_{Ti}} \cdot v_{пад} \cdot \left(\frac{M_{Ti} v_{пад}^2}{2} + E_{св.Ti-TiN} \right) + \\ & \Theta_{N_2} \cdot n \cdot v_{пад} \cdot \left(\frac{M_{N_2} v_{пад}^2}{2} + E_{св.N_2} \right), \end{aligned}$$

где Θ_{N_2-TiN} , Θ_{Ti-TiN} - доля передаваемой энергии при упругом ударе молекул азота и ионов титана с нитридом титана соответственно;

Θ_{N_2} - доля передаваемой энергии при упругом ударе молекул азота с атомами титана.

Доля передаваемой энергии при упругом ударе определяется по формуле:

$$\Theta = \frac{4m_1 m_2 K}{(m_1 + m_2 K)^2},$$

где m_1 - масса падающей частицы, кг;

m_2 - масса частицы основы, кг;

K - количество молекул основы, вовлекаемых в процесс упругого взаимодействия:

$$K = \sum_{i=1}^3 N_i W_i,$$

где N_i - количество атомов в i -м координационном слое;

W_i - вероятность связи атомов основы при бинарном взаимодействии с i -м координационным слоем:

$$W_i = \int_0^{E_{св.i}} f(E, T_1) dE,$$

где $f(E, T_1)$ - нормируемая функция распределения Максвелла-Больцмана частиц атомов основы по энергиям;

T_1 - температура основы, К;

$E_{св.i}$ - энергия связи с атомами i -го координационного слоя;

$E_{св.N_2-TiN}$, $E_{св.Ti-TiN}$ - энергия связи молекул азота и атомов титана с нитридом титана соответственно;

$E_{св.N_2}$ - энергия связи при физической адгезии молекул титана и атомов азота с учетом латерального взаимодействия;

значения энергии связи определялись расчетным путем и с использованием справочных данных;

$v_{пад}$ - скорость двухфазного потока, определяемая зависимостью:

$$v_{пад} = \frac{v}{8 \cdot r_{TiN}^3 \cdot n},$$

где r_{TiN} - средний радиус молекул нитрида титана ($r_{TiN} = 1,4 \cdot 10^{-10}$ м);

n - общая концентрация молекул азота, которая определялась из основного уравнения кинетической теории газов, а именно:

$$n = \frac{P}{T \cdot K_6},$$

ВУ 11698 С1 2009.04.30

где T - температура в вакуумной камере ($T = 723\text{K}$);

n_{Ti} - концентрация ионов титана в потоке, которая определяется по формуле:

$$n_{\text{Ti}} = \frac{1}{v_{\text{пад}} \cdot \tau \cdot S}.$$

В результате расчетов получена зависимость температуры слоя покрытия TiN от количества атомарных монослоев, представленная на фиг. 2, на основании которой определялось количество атомарных монослоев в каждом слое покрытия для заданных значений температуры.

Полученные образцы с мультислойным покрытием TiN испытывались на износостойкость. Испытания проводились на машине трения МТФ-1 при торцовом трении образцов по контртелу из чугуна СЧ21. Режимы испытания на износостойкость были следующими: удельное давление - 0,8 МПа, скорость относительного скольжения - 0,5 м/с, без смазки пары трения. Аналогичные испытания проводились для образцов с монослойным покрытием TiN толщиной 7 мкм (аналог) и мультислойным покрытием TiN (прототип) такой же толщины.

Результаты испытаний представлены в таблице.

Вид упрочненного слоя	Средний линейный износ (в мкм) при пути трения					Время до катастрофического разрушения покрытия, часов
	$10,5 \cdot 10^3$ м	$21 \cdot 10^3$ м	$52 \cdot 10^3$ м	$73,5 \cdot 10^3$ м	$105 \cdot 10^3$ м	
Монослойное покрытие TiN (аналог)	0,85	1,28	1,48	1,75	2,09	38
Мультислойное покрытие TiN (прототип)	0,65	0,85	1,09	1,33	1,56	55
Мультислойное покрытие при температуре слоя (количестве атомарных монослоев в каждом слое покрытия):						
0,35 Тпл (5)	0,44	0,61	0,72	0,88	1,04	90
0,5 Тпл (20)	0,41	0,55	0,67	0,81	0,94	93
0,55 Тпл (40)	0,42	0,53	0,66	0,82	0,93	95
0,6 Тпл (60)	0,46	0,6	0,73	0,86	1,08	87
0,9 Тпл (65)	0,67	0,89	1,12	1,35	1,61	52

Анализ результатов показывает, что износостойкость стали 12Х18Н10Т с мультислойным покрытием TiN, полученным по заявляемому способу, при оптимальной температуре слоя (количестве атомарных слоев в каждом слое покрытия) выше, чем износостойкость покрытий, полученных в соответствии с прототипом и аналогом, соответственно в 1,4-1,6 раза и 1,9-2,2 раза. Это объясняется формированием в покрытии слоистой квазиаморфной структуры с неупорядоченно ориентированными зернами, которая вследствие большей твердости и адгезии в сочетании с необходимой пластичностью обладает большей износостойкостью. Кроме того, в условиях сухого трения и высоких удельных нагрузок в паре трения, приводящих к схватыванию и заеданию, разрушение покрытий, полученных по заявляемому способу, приобретает послойный характер, т.е. в первую очередь разрываются связи

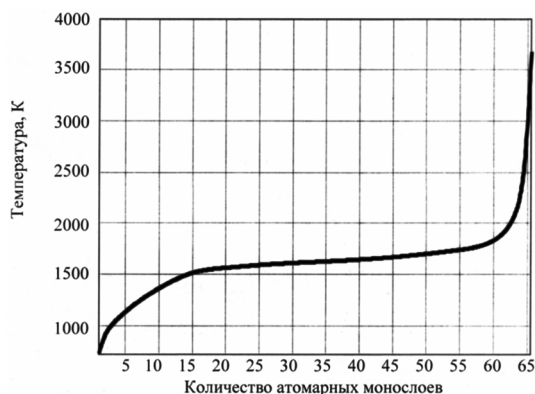
между слоями покрытия, а не между покрытием и основой, что имеет место в покрытиях, полученных по прототипу и аналогу. А так как число слоев достаточно велико, то это приводит к увеличению износостойкости покрытия, в то время как разрыв связи между основой и покрытием практически сразу приводит к разрушению последнего и выходу изделия из строя.

Таким образом, заявляемый способ по сравнению с прототипом и другими известными способами формирования вакуумно-плазменных покрытий обеспечивает повышение износостойкости покрытий, в том числе при самых жестких условиях эксплуатации, характеризующихся недостатком или полным отсутствием смазки в паре трения.

К дополнительным преимуществам заявляемого способа относятся повышение качества покрытий за счет увеличения твердости и адгезии при снижении пористости покрытий; возможность автоматизации процесса нанесения покрытия путем управления температурой поверхностного слоя; исключение перегрева поверхностного слоя изделия, что позволяет наносить покрытия гарантированного качества на легкоплавкие материалы и материалы с низкой температурой отпуска; возможность нанесения покрытий большей толщины без их отслаивания и разрушения вследствие больших внутренних напряжений.

Источники информации:

1. Кострицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме. - М.: Машиностроение, 1991. - С. 79-83.
2. Патент RU 2087585 C1, МПК С 23С 14/24, 14/56, 1997.



Фиг. 2