



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114384** (13) **U**
 (51) МПК (2017.01)
B32B 5/00
C23C 28/00
C23C 30/00
B82Y 40/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
 ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
 ВЛАСНОСТІ
 УКРАЇНИ

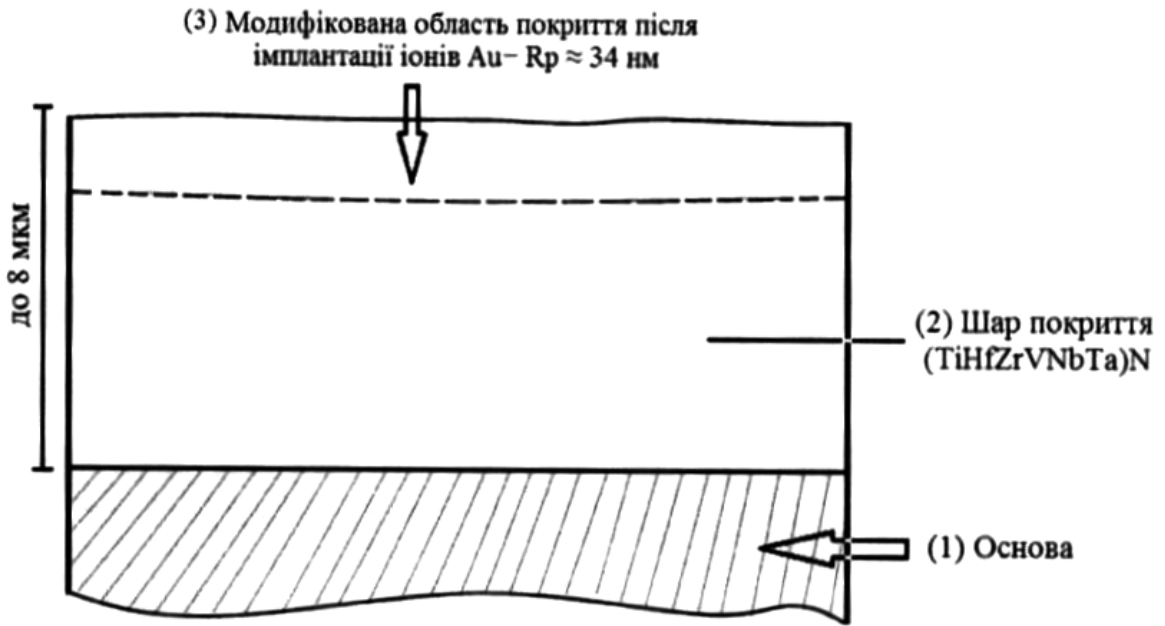
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2016 08668</p> <p>(22) Дата подання заявки: 08.08.2016</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.03.2017</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.03.2017, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Кравченко Ярослав Олегович (UA), Біловол Катерина Олегівна (UA), Плющик Анастасія Миколаївна (UA), Бондар Олександр В'ячеславович (UA), Смирнова Катерина Василівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ, вул. Римського-Корсакова, 2, м. Суми, 40007 (UA)</p>
---	--

(54) ІНСТРУМЕНТ АБО ВИРІБ З БАГАТОКОМПОНЕНТНИМ НАНОСТРУКТУРНИМ ПОКРИТТЯМ**(57) Реферат:**

Інструмент або виріб з багатокомпонентним наноструктурним покриттям містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним покриттям. Нітридне покриття складається, принаймні з одного однофазного шару, нанесеного безпосередньо на основу, має товщину від 6 до 8 мкм та виконане із суміші титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію, танталу і азоту при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 7-10, цирконій 7-16, гафній 8-12, ванадій 5-6, ніобій 8-12, тантал 4-5, азот 36-55, та імплантоване іонами Au - дозою від $1 \cdot 10^{-17}$ см⁻² до $3 \cdot 10^{-17}$ см⁻² з кінетичною енергією 60 кеВ. Крім цього покриття одержане методом вакуумно-дугового осадження, при цьому тиск робочої (азотної) атмосфери становив $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр.

UA 114384 U



Корисна модель належить до галузей машинобудування та приладобудування, а саме конструкційних матеріалів різного технологічного призначення із металевою основою, з багатокomпонентним наноструктурним зносостійким покриттям, які на даний час є основою для здійснення завдань по механічному захисту виробів та радіаційного екранування пристроїв з

5 різним функціональним призначенням.

Відомо, що галузь застосування наноструктурних об'єктів є такою, що дуже швидко розвивається, оскільки надтонка дисперсна структура стає основою для суттєвої модифікації та поліпшення властивостей матеріалу, зокрема в інструментальному виробництві існує проблема обробки різанням важкооброблюваних матеріалів - феритного, мартенсито-феритного класів

10 сталей, жароміцних сталей та інших, обробка яких вимагає високих швидкостей різання - вище ніж 0,2 м/с.

Окрім механічного захисту інструментів та виробів, особливий інтерес представляє одержання покриттів, що можливо застосувати для радіаційного екранування конструкційних матеріалів та пристроїв, які використовуються у середовищі з підвищеним радіаційним впливом,

15 одним з таких матеріалів є оболонка тепловіділяючих елементів активної зони гетерогенних ядерних реакторів, що забезпечує відведення тепла від палива до теплоносія.

Склад покриття вибирають з урахуванням параметрів режиму та умов роботи виробу або пристрою для оптимізації фізико-механічних властивостей в зоні взаємодії.

Відомий інструмент з покриттям [1], зокрема інструмент для обробки матеріалів різанням, який складається з тіла, виготовленого з практично безвуглецевого дисперсійно-отвердженого залізо-кобальто-молібдено/вольфрамо-азотовмісного сплаву, та має покриття, нанесене методом PVD або CVD, товщиною щонайменше 0,8 мкм, причому щонайменше один шар покриття має склад $(\Sigma Me_x Al_y)_N$ та практично однофазну кубічну кристалічну структуру. Щонайменше найближчий до основи шар покриття утворений на базі $(Cr_x Al_y)_N$. Твердість тіла інструмента або виробу перевищує значення 66HRC або 854 HV за Віккерсом, однак головними

20 недоліками зазначеного виробу є низький термічний та механічний опір. Нітридне покриття на основі Ti, Zr, отримане методом вакуумно-дугового осадження має високий ступінь окиснення, коли температура T дорівнює 500-550 °C, що призводить до зниження зносостійкості різального інструменту з таким покриттям і не дає можливості застосовувати відомий різальний інструмент

30 для високошвидкісної обробки важкооброблюваних матеріалів, зокрема нержавіючих сталей.

Відомий різальний інструмент з тришаровим покриттям [2], який містить інструментальну основу з твердого сплаву і нанесене на неї зносостійке іонно-плазмове покриття, яке складається з нижнього і верхнього шарів завтовшки 2 мкм, виконаних з нітриду титану і цирконію (TiZrN) при співвідношенні металевих компонентів ат. % титан(Ti) 47-53, цирконій (Zr) 53-47, і проміжного шару, виконаного з нітриду титану (TiN). При цьому загальна товщина покриття становить 6 мкм. Різальний інструмент з тришаровим покриттям (TiZrN) не дозволяє обробляти сплави нікелю, легованого чавуну, нержавіючої сталі при швидкостях обробки вищих від 0,2 м/с, оскільки температуростійкість покриття становить 500-550 °C, тоді як при швидкості 0,2 м/с температура обробки мартенситного і жаростійких сталей аустенітного класу становить

40 1000 °C, що унеможлиблює використання різального інструменту з тришаровим покриттям, оскільки призводить до руйнування різального інструменту.

Відомий виріб з багатошаровим покриттям [3], що має сталеву основу та шар покриття, що містить нітрид титану, карбід титану, нітрид хрому, карбід хрому, нітрид бору, карбід бору, та містить другий шар покриття, у якому другий шар покриття містить титан, або нітрид титану - алюмінію. Недоліком відомого виробу з багатошаровим покриттям є невизначеність з оптимальними розмірами шарів покриття, що позбавляє можливості отримати певну дисперсну структуру шарів покриття, і що, в свою чергу, перешкоджає суттєвому поліпшенню властивостей виробу.

45 Найбільш близьким за технічною суттю до об'єкта, що заявляється, є виріб з двошаровим покриттям, який містить сталеву основу, шар покриття, нанесений безпосередньо на сталеву основу, та шар покриття, нанесений на попередній шар покриття. Шар покриття, нанесений безпосередньо на основу, має товщину в межах 70-120 мкм, та виконаний з суміші хрому, кремнію, бору, заліза, нікелю, при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: хром 8-14, кремній 2,5-3,2, бор 1,5-2,5, залізо 4-6, нікель - решта, а шар покриття, нанесений на попередній

50 шар покриття, виконаний з суміші нітриду титану та нітриду хрому при наступному співвідношенні компонентів ат. %: нітриду хрому 20-30, нітриду титану - решта (див. патент [4], прийнятий як найближчий аналог).

Засобами найближчого аналога не можна досягти високих показників твердості (до 51 ГПа), стійкості до зносу (збільшення індексу пластичності $H/E_g \geq 0,1$ до значення 0,15, що свідчить про високу зносостійкість) та радіаційної стійкості інструменту або виробу (стійкість до імплантації

60

іонів Au - дозою $1 \cdot 10^{-17}$ см² з кінетичною енергією 60 кеВ), оскільки висока радіаційна стійкість покриття досягається за рахунок екстремального збільшення ентропії системи та як наслідок, відсутності релаксаційних процесів, що дозволяє системі залишатися в нерівноважному стані. Висока ентропія досягається створенням багатокомпонентного невпорядкованого твердого розчину, як єдиної фази покриття, сформованого вакуумним методом нанесення. За постійної внутрішньої енергії та температури, варіюваним параметром залишається ентропія. Отже, більш термодинамічно стійким станом системи при заданій температурі буде стан з більш високою ентропією. Не можна однозначно стверджувати, що такий стан буде стабільним, швидше він буде метастабільним. Зміна ентропії системи прямо пропорційна зміні вільної енергії і в метастабільному стані термодинамічно не вигідно. Для виведення системи з метастабільного стану необхідно надати системі деяку енергію, тому зовнішні впливи, такі як іонізуюче опромінення, будуть досить слабо позначатися на зміні структури і властивостей багатокомпонентного покриття, що заявляється, якщо енергетичний бар'єр є досить великим [5].

В основу корисної моделі поставлена задача створення інструменту або виробу з багатокомпонентним наноструктурним одношаровим покриттям, в якому завдяки конструктивним елементам, особливостям виготовлення та модифікації суттєво поліпшуються характеристики виробу, зокрема забезпечуються високі показники твердості, модуля пружності, зносостійкості та радіаційної стійкості.

Поставлена задача вирішується тим, що у відомому інструменті або виробі з багатокомпонентним наноструктурним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним покриттям, згідно з корисною моделлю, нітридне покриття складається принаймні з одного однофазного шару, нанесеного безпосередньо на основу, має товщину від 6 до 8 мкм та виконане із суміші титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію, танталу і азоту при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 7-10, цирконій 7-16, гафній 8-12, ванадій 5-6, ніобій 8-12, тантал 4-5, азот 36-55, та імплантоване іонами Au - дозою від $1 \cdot 10^{-17}$ см² до $3 \cdot 10^{-17}$ см² з кінетичною енергією 60 кеВ.

Крім цього використовують покриття, одержане методом вакуумно-дугового осадження, при цьому тиск робочої (азотної) атмосфери становив $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр.

Використання інструменту або виробу з багатокомпонентним наноструктурним покриттям у сукупності з усіма суттєвими ознаками, включаючи відмінні, забезпечує суттєве підвищення твердості, зносостійкості та модуля пружності за рахунок імплантації важкими іонами Au-. В покритті присутня одна фаза гранецентрованої кубічної кристалічної решітки (ГЦК). Ця фаза являє собою твердий розчин заміщення на основі нітридів металів IV, V груп періодичної системи елементів з решіткою типу NaCl. Середній розмір кристалітів ГЦК-фази покриття, осадженого при високому тиску $3 \cdot 10^{-3}$ Торр складає 17-20 нм [6].

Після імплантації Au- дозою $1 \cdot 10^{-17}$ см², концентрація золота складає 2.1-2.2 ат. % при проективній довжині пробігу іонів Au-Rp ≈ 34 нм. Відбувається утворення високої щільності індивідуальних каскадів зміщених атомів (твердого розчину заміщення) і з високою ефективністю утворюються дефекти - петлі вакансійного і міжвузлового типу. Імплантовані іони Au- в покритті формують нанокристаліти розміром в декілька нанометрів в формі кулі. У наноструктурному покритті ефективність рекомбінації точкових дефектів збільшується поблизу каскадів (або всередині них) через близькість інтерфейсів (кордонів розділу нанозерен, подвійних чи потрійних стиків нанозерен). Крім цього в процесі імплантації важкими іонами збільшується відсоткове відношення інтерфейсів за рахунок подрібнення нанозерен від 8 до 5 нм і менше, завдяки чому проходить формування розупорядкованої полікристалічної структури без переважної орієнтації ГЦК-фази.

Таким чином, отримані наноструктурні покриття мають помітно більшу стійкість до опромінення іонами Au- в порівнянні з монокристалами і полікристалами.

Суттєве покращення радіаційної стійкості відбувається за рахунок екстремального збільшення ентропії системи та як наслідок, відсутності релаксаційних процесів, що дозволяє системі залишатися в нерівноважному стані.

Зменшення загальної товщини багатокомпонентного наноструктурного покриття (≤ 100 нм) призведе до зміни структурного стану покриття, зменшення розміру зерна до 1-2 нм та утворення тонкоплівкового стану речовини, що має відмінні фізико-механічні властивості від заявленого покриття. Зі збільшенням загальної товщини, понад 8 мкм, покриття поступово набуває властивостей об'ємного тіла з укрупненням зерна (припиняє діяти закон Холла-Петча).

Відзначимо, що завдяки високому тиску при осадженні відбувається посилення зв'язку між осаджуваним металом і атмосферним азотом, при цьому зміст металевих елементів, таких як Ti, Nb, V, зменшується. Структура покриття має переважну орієнтацію площини (111), паралельно поверхні зростання, що проявляється у вигляді суттєвого збільшення відносної

інтенсивності піків (на рентгенограмі) від відповідної площини, середній розмір кристалітів ГЦК-фази покриття, осадженого при заданому тиску становить 17-20 нм. Згідно з дослідженням твердості покриттів за Віккерсом, в даному випадку спостерігається висока твердість $51 \pm 0,7$ ГПа. За результатами рентгеноструктурного аналізу приповерхневої області багатоеlementного покриття імплантація іонів Au- дозою від $1 \cdot 10^{-17}$ см⁻² до $3 \cdot 10^{-17}$ см⁻² з кінетичною енергією 60 кеВ призводить до найбільшого розупорядкування і формування полікристалічної структури без переважної орієнтації. Опромінення металів та сплавів дозами з меншими енергіями не дозволить змоделювати процеси радіаційного пошкодження конструкційних матеріалів ядерних реакторів. Результати динамічного вдавнення пірамідки Берковича демонструють збільшення нанотвердості в шарі товщиною 30-35 нм, де відбувалася імплантація, з поступовим вирівнюванням показників на глибині 80 нм. Можна стверджувати, що імплантація важких іонів Au- з концентрацією до 2,1-2,2 ат. % призводить до підвищення твердості майже на 15-20 % і збільшення індексу пластичності H/E вище значення 0,1, що вказує на чудову стійкість до зносу. Подальше збільшення дози імплантації до $4 \cdot 10^{-17}$ см⁻² призводить до зменшення твердості і індексу пластичності.

Суть корисної моделі пояснюється кресленням, де показано розташування однофазного шару, нанесеного безпосередньо на сталеву основу.

Інструмент або пристрій з багатокомпонентним наноструктурним покриттям містить основу (1) із сталі, на яку безпосередньо нанесене багатоеlementне однофазне нітридне покриття з одного шару (2), який складається із суміші титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію, танталу і азоту при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: Ti 7-10, Zr 7-16, Hf 8-12, V 5-6, Nb 8-12, Ta 4-5, N 36-55, та імпантоване іонами Au- дозою від $1 \cdot 10^{-17}$ см⁻² до $3 \cdot 10^{-17}$ см⁻² з кінетичною енергією 60 кеВ, має товщину від 6 до 8 мкм та модифіковану область (3) покриття після імплантації Au-Rp \approx 34 нм.

Покриття було отримане вакуумно-дуговим методом в імпульсному режимі при високому тиску робочої атмосфери $3 \cdot 10^{-3}$ Торр. Для осадження використовувалась мішень з високоентропійного сплаву TiZrHfVNbTa в атмосфері газу азоту з метою підсилення енергії іонно-плазмового потоку в момент осадження, поліпшення адгезії покриття до основи та отримання більш дисперсної структури покриття. Розпилення мішені відбувалося на сталеві AISI M2 диски діаметром 45 мм та товщиною 4 мм. Негативні іони Au- генерувались Сг-асистованим джерелом важких іонів плазмово-розпилюючого типу.

Приклади отриманих покриттів (TiZrHfVNbTa)N з наведеними параметрами осадження та елементним складом наведені у таблиці

Таблиця

Номер зразка серії	u, v	P _N Торр	Концентрація, ат. %						
			N	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
1	-150	$3 \cdot 10^{-3}$	54	7,03	8,52	11,50	5,02	9,93	4,00
2	-150	$3 \cdot 10^{-4}$	46	9,04	10,89	11,84	5,60	11,93	4,70
3	-150	$7 \cdot 10^{-4}$	53	9,72	9,04	9,42	5,94	8,10	4,78
4	-70	$3 \cdot 10^{-4}$	39	10,00	16,00	12,00	6,00	12,00	5,00
5	-70	$43 \cdot 10^{-3}$	55	9,76	7,00	8,06	5,85	10,09	4,24

Для підтвердження високих фізико-механічних характеристик багатокомпонентного покриття з високоентропійного сплаву TiHfZrVNbTa, який заявляється, проводили наступні дослідження. Вимірювання фазового складу покриттів проводилися за допомогою рентгенівських дифрактометрів ДРОН-3Мв випромінюванні CrK α і RINT-2500 V з використанням позиційно-чутливого пропорційного лічильника (PSPC/MDGT). Робочі значення напруги та струму рентгенівського дифрактометра складають 40 кВ і 300 мА відповідно. Виміри проводилися під кутами 3, 10, 30° для зразків у вихідному стані (після осадження покриття) і під кутами 2 і 10° для зразків, що пройшли процедуру імплантації іонами Au-. Дослідження фазово-структурного стану проводилося на дифрактометрі ДРОН-4 в випромінюванні CrK α (довжина хвилі $\lambda=0,154178$ нм) з використанням у вторинному пучку графітового монохроматора. Зйомка дифракційного спектра для фазового аналізу проводилася за схемою θ -2 θ -сканування з фокусуванням по Бреггу-Брентано в інтервалі кутів 25-90°. Зйомка здійснювалась в покрапковому режимі з кроком сканування $\Delta(2\theta)=0,02-0,2^\circ$ і тривалістю накопичення імпульсів в кожній точці 10-100 с в залежності від ширини і інтенсивності дифракційних максимумів. Для аналізу елементного складу використовувалися два методи: мікроаналіз за допомогою енергодисперсійної

рентгенівської спектроскопії (EDX) на растровому електронному мікроскопі JEOL-7000F (Japan), а також SIMS-аналіз (SIMS -мас-спектрометрія вторинних іонів) за допомогою часопротітного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFTV nanoTOF, PhysicalElectronics, Inc., Japan). Для дослідження топографії розподілу елементів по поверхні застосовувалися RBS- і PIXE-методи із використанням мікропучків протонів 1,5 МеВ в діаметрі пучка близько 0,5 мкм. Для дослідження поверхні багатокомпонентних покриттів, їх елементного складу і розподілу елементів по поверхні покриттів також використовувався растровий електронний мікроскоп з енергодисперсійним спектрометром JSM-6010 LA(JEOL, Japan). Виміри проводилися при низькому вакуумі і робочій прискорюючій напрузі 20 кВ.

Таким чином, використання запропонованого покриття показало, що конструкція має твердість $51 \pm 0,7$ ГПа (за Віккерсом), індекс пластичності $H/E \geq 0,1$, термічну стійкість (до 1150°C) та коефіцієнт тертя ($\mu=0,507$). Встановлена висока радіаційна стійкість високоентропійних покриттів, що обумовлена ефективними механізмами рекомбінації точкових радіаційно-індукованих дефектів у наноструктурованих покриттях, в першу чергу на кордонах кристалітів.

Джерела інформації:

1. Патент UA № 91381, МПК В23В 27/00, В23Р 15/28, В22F 3/00, С22С 38/10, опубліковано 10. 11. 2008.

2. Патент Російської Федерації № 2270270; МПК С23С 14/06, 14/48; опубліковано 2006 р.

3. US 20100140529 A1, МПК В32В 5/00; В32В 7/02; В32В 09/00; С23С 26/00; С16К 25/00, дата публікації: 2010-06-10.

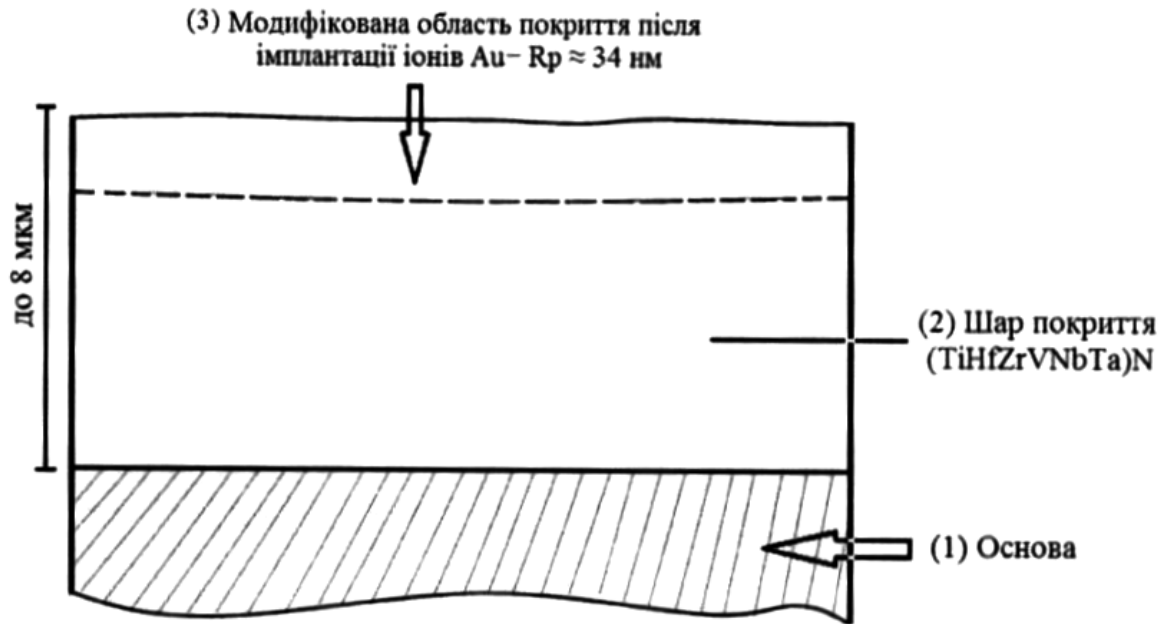
4. Патент UA 70767 U, МПК В32В 5/00, В32В 7/02, В32В 15/04, С32С 26/00, опубліковано 25. 06. 2012.

5. A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, H. Amekura, Y. Takeda, M. Opielak, C KozakIrradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostrucured (TiZrHfVNbTa)N coatings // J. Alloys Compd. - 2016. - V. 679. - P. 155-163.

6 A.D. Pogrebnyak, O.M. Ivasishin, V.M. Beresnev Arc-Evaporated Nanoscale Multilayer Nitride-Based Coatings for Protection Against Wear, Corrosion, and Oxidation //Usp. Fiz. Met. - 2016. - V. 17. - P. 1-28.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Інструмент або виріб з багатокомпонентним наноструктурним покриттям, що містить сталеву основу з нанесеним на неї нітридним покриттям, який **відрізняється** тим, що нітридне покриття складається принаймні з одного однофазного шару, нанесеного безпосередньо на основу, має товщину від 6 до 8 мкм та виконане із суміші титану, цирконію, гафнію, ванадію, ніобію, танталу і азоту при наступному співвідношенні компонентів, ат. %: титан 7-10, цирконій 7-16, гафній 8-12, ванадій 5-6, ніобій 8-12, тантал 4-5, азот 36-55, та імплантоване іонами Au - дозою від $1 \cdot 10^{-17}$ см² до $3 \cdot 10^{-17}$ см² з кінетичною енергією 60 кеВ, крім того покриття одержане методом вакуумно-дугового осадження, при цьому тиск робочої (азотної) атмосфери становив $P_N=3 \cdot 10^{-3}$ Торр.



Комп'ютерна верстка Л. Ціхановська

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