



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 28/00 (2022.08); C23C 14/352 (2022.08); B82B 3/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022117058, 24.06.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.06.2022Дата регистрации:
19.09.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 24.06.2022

(45) Опубликовано: 19.09.2022 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

614990, Пермский край, г. Пермь,
Комсомольский пр-кт, 29, ПНИПУ, Ташкинов
Анатолий Александрович

(72) Автор(ы):

Каменова Анна Львовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2768053 C1, 23.03.2022. RU
2533576 C1, 20.11.2014. RU 2768046 C1,
23.03.2022. RU 2308538 C1, 20.10.2007. CN
107012437 A, 04.08.2017. CN 101435071 B,
23.06.2010. CN 106480417 A, 08.03.2017.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам нанесения многослойных покрытий и может быть использовано в машиностроительной, горно- и нефтедобывающей промышленности, в инструментальном и ремонтном производствах для упрочнения подложки в виде деталей машин, пар трения или режущего инструмента. Проводят очистку подложки в плазме тлеющего разряда. Затем проводят осаждение адгезионного подслоя нитрида титана TiN, после которого наносят слой нитрида титана и алюминия TiAlN. Затем наносят слой нитрида титана, алюминия и кремния TiAlSiN при включенных двух магнетронах с мишенью Ti и композитной мишенью Al + 2-5% Si в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar в виде (30-35)/(70-65) при

парциальном давлении 0,97-1,03 Па, отрицательном напряжении смещения 80-90 В и токе смещения на подложке 0,7-0,8 А, напряжении на мишени Ti 500-550 В, напряжении на композитной мишени Al + 2-5% Si - 250-300 В и скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин в течение 40-60 мин. Нанесение указанных слоёв проводят на расстоянии от указанных мишеней до указанной подложки, равном 160-170 мм. Обеспечивается получение многослойного покрытия с синергетическим эффектом подслоя TiN и слоев TiAlN и TiAlSiN с антикоррозийным нанокompозитным верхним слоем, а также высокой адгезионной прочностью полученного покрытия с материалом подложки. 2 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 28/00 (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01)
B82B 3/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 28/00 (2022.08); C23C 14/352 (2022.08); B82B 3/00 (2022.08)(21)(22) Application: **2022117058, 24.06.2022**(24) Effective date for property rights:
24.06.2022Registration date:
19.09.2022

Priority:

(22) Date of filing: **24.06.2022**(45) Date of publication: **19.09.2022** Bull. № 26

Mail address:

**614990, Permskij kraj, g. Perm, Komsomolskij pr-
kt, 29, PNIPU, Tashkinov Anatolij Aleksandrovich**

(72) Inventor(s):

Kameneva Anna Lvovna (RU)

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniia «Permskii natsionalnyi
issledovatel'skii politekhnicheskii universitet»
(RU)**(54) **METHOD FOR OBTAINING MULTILAYER NANOCOMPOSITE COATING**

(57) Abstract:

FIELD: multilayer coatings.

SUBSTANCE: invention relates to methods for applying multilayer coatings and can be used in engineering, mining and oil industry, tool and repair industries to harden the substrate in the form of machine parts, friction pairs or cutting tools. The substrate is cleaned in glow discharge plasma. Then, an adhesive sublayer of titanium nitride TiN is deposited, after which a layer of titanium and aluminum nitride TiAlN is applied. Then a layer of titanium, aluminum and silicon nitride TiAlSiN is applied with two magnetrons turned on with a Ti target and an Al + 2-5% Si composite target in a gas mixture of argon and nitrogen in a percentage ratio of N₂/Ar in the form of (30-35)/

(70- 65) at a partial pressure of 0.97-1.03 Pa, a negative bias voltage of 80-90 V and a bias current on the substrate of 0.7-0.8 A, a voltage on the Ti target of 500-550 V, a voltage on the composite target Al + 2-5% Si - 250-300 V and rotation speed of the substrate holder 10-15 rpm for 40-60 min. Application of said layers is carried out at a distance from said targets to said substrate, equal to 160-170 mm.

EFFECT: obtaining a multilayer coating with a synergistic effect of a TiN sublayer and TiAlN and TiAlSiN layers with an anti-corrosion nanocomposite top layer, as well as high adhesive strength of the resulting coating with the substrate material.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl

Изобретение относится к способам нанесения многослойных покрытий с синергетическим эффектом слоев с физико-механическими свойствами и нанокompозитным антикоррозийным верхним слоем и может быть использовано в машиностроительной, горно- и нефтедобывающей промышленности, в инструментальном и ремонтном производствах для упрочнения подложки в виде деталей машин, пар трения или режущего инструмента, а также повышения их термодинамической стабильности при обработке материалов с низкой теплопроводностью и высоким коэффициентом трения.

Известен способ снижения коэффициента трения сверхтвердого композиционного покрытия TiAlSiN путем осаждения мультислоев TiAlSiN/WS₂ многократной плазменной иммерсионной ионной имплантацией и радиочастотного (ВЧ) магнетронного распыления. В качестве подложек использовались пластина Si (100) и полированная инструментальная сталь M2 (W18Cr4V). Изготовление покрытия TiAlSiN/WS₂ осуществлялось в многоцелевой установке плазменной иммерсионной ионной имплантации и магнетронного распыления. Слой TiAlSiN был изготовлен многокатодным источником плазмы с использованием катодов из чистого Ti (99,9%) и сплава SiAl (70%:30%, массовое соотношение). Слой WS₂ был получен с помощью системы радиочастотного магнетронного распыления. За счет управления временем работы многокатодного дугового источника плазмы и мишени для распыления были получены многослойные покрытия TiAlSiN/WS₂ с различными периодами модуляции. Параметры для синтеза слоя TiAlSiN: давление (N₂) 0,3 Па, импульсное напряжение смещения 20 кВ, частота повторения импульсов 50 Гц, длительность импульса напряжения смещения 60 мкс, длительность импульса для катода Ti 2 мс, длительность импульса для катода SiAl 2 мс. Слой WS₂ наносился со следующими параметрами: ВЧ-мощность 600 Вт, давление (Ar) 2 Па, напряжение смещения 6 кВ, частота следования импульсов 100 Гц, время длительности напряжения смещения 60 мкс. [Z.-W. Xie, L.-P. Wang, X.-F. Wang, L. Huang, Y. Lu, J.-C. Yan. Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. s476-s482].

Недостатком известного способа является использование высокоэнергетической ионной бомбардировки с использованием многокатодного дугового источника плазмы, которая не позволяет наносить слой покрытия TiAlSiN на подложку с низкой температурой отпуска, особенно мелкогабаритный инструмент из быстрорежущей стали. Износостойкость слоя дисульфида вольфрама WS₂ значительно ухудшается, когда он работает во влажной атмосфере. В связи с данным фактом защитный эффект многослойных покрытий TiAlSiN/WS₂ будет ухудшаться в случае образования в процессе осаждения покрытия сквозных дефектов до слоя WS₂. Композитный катод используется из сплава SiAl (70%:30%, массовое соотношение) с большим количеством кремния Si. В то время, как известно, что небольшие добавки кремния, от 2-3 ат.%, сильно влияют на твердость и размер зерна (максимально увеличивают твердость и уменьшают размер зерна покрытия), а дальнейшие добавки дают меньшие зерна TiAlN, но большую концентрацию Si₃N₄, значительно уменьшая твердость покрытия TiAlSiN до 16 ГПа (см. таблицу в конце описания). Nose и др. [M. Nose, W.A. Chiou, M. Zhou, T. Mae, M. Meshii, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films 20 (3) (2002) 823.] также наблюдали подобный эффект для напыленного материала Zr-Si-N, где самые твердые пленки имели всего 3 ат.% кремния и размер кристалла 20 нм. Кроме того, первичные кристаллы Si

являются наиболее хрупкой фазой, в которой появляются микротрещины, которые становятся зародышами трещин, пронизывающих всю мишень.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по совокупности существенных признаков является способ нанесения многослойных покрытий Cr + CrN+TiAlSiN [Jiabin Gu, Liuhe Li, Meng Ai, Yi Xu, Ye Xu, Guodong Li, Dachen Deng, Hui Peng, Sida Luo, Peipei Zhang. Improvement of solid particle erosion and corrosion resistance using TiAlSiN/Cr multilayer coatings // Surface & Coatings Technology 402 (2020) 126270.] Покрытия TiAlSiN наносились на подложку из быстрорежущей стали M2 с помощью системы магнетронного напыления с использованием прямоугольных мишеней $Ti_{0,64}Al_{0,3}Si_{0,06}$ в смеси аргона высокой чистоты (99,999 %) и азота (99,999%). Перед нанесением все подложки подвергались механической полировке, ультразвуковой очистке и травлению тлеющим разрядом в течение 30 мин при давлении аргона 1,5 Па для удаления поверхностных загрязнений и поверхностного слоя окисления. Вакуумную камеру откачивали до базового давления 3×10^{-3} Па для приготовления покрытий, а температуру образцов поддерживали постоянной на уровне 150 °С во время осаждения. Для улучшения адгезии перед нанесением покрытия TiAlSiN методом магнетронного напыления на постоянном токе (DCMS) были приготовлены буферные слои Cr + CrN. Для осаждения буферных слоев Cr + CrN и промежуточных слоев металлического Cr средний ток мишени, напряжение смещения и рабочее давление поддерживали постоянными на уровне 1,5 А, 65 В и 0,8 Па соответственно. Для нанесения слоев TiAlSiN методом импульсного магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS) ширина импульса, частота импульса, напряжение смещения, напряжение питания и рабочее давление поддерживались постоянными при 300 мкс, 50 Гц, 300 В, 1000 В и 0,8 Па соответственно. Слои получали путем вращения подложки перед мишенями. Общее время осаждения однослойного покрытия TiAlSiN составило 120 мин. Данный способ принят за прототип.

Недостатками известного способа, принятого за прототип, являются следующие факторы:

1. Буферные слои Cr + CrN были подготовлены методом магнетронного напыления на постоянном токе (DCMS) перед осаждением покрытия TiAlSiN. Данные материалы подслоев обладают меньшей адгезионной прочностью соединения с подложкой из быстрорежущей стали (P18=M2) по сравнению с Ti и TiN.

2. Покрытие TiAlSiN наносится методом импульсного магнетронного распыления высокой мощности (HiPIMS) с помощью системы магнетронного напыления с использованием прямоугольных мишеней $Ti_{0,64}Al_{0,3}Si_{0,06}$. Минимальное содержание Si в мишени не достаточно для измельчения зерна TiAlN и получения высоких физико-механических свойств H/E и H^3/E^2 (сравнение с заявляемым способом приведено в таблице ниже).

3. Минимальное содержание Si в мишени не позволит получить необходимую концентрацию Si_3N_4 фазы для препятствия диффузии кислорода вдоль по границе зерен до подложки и снизит коррозионные свойства всего многослойного покрытия.

Задачей изобретения является получение многослойного покрытия с синергетическим эффектом подслоя TiN, слоев TiAlN и TiAlSiN с физико-механическими свойствами и антикоррозийным свойством нанокompозитного верхнего слоя, а также высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки.

Поставленная задача была решена за счет того, что в известном способе получения многослойного нанокompозитного покрытия на подложке в виде деталей машин, пар трения или режущего инструмента, включающем очистку подложки в плазме тлеющего

разряда и нанесение на неё верхнего слоя нитрида титана, алюминия и кремния TiAlSiN. согласно изобретению проводят очистку подложки в плазме тлеющего разряда при давлении 1-1,2 Па, токе на всех мишенях 0,8-1 А, отрицательном напряжении смещения на подложке 700-800 В и токе смещения 1-1,2 А в течение 10-12 минут, обеспечивающую термическую активацию и нагрев подложки для обеспечения высокой адгезии к ней покрытия, при этом подложку нагревают до температуры 250-300 °С, затем проводят процесс осаждения адгезионного подслоя нитрида титана TiN на подложку при включенных двух магнетронах с мишенями Ti в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 в течение 8-10 минут при давлении 0,97-1,03 Па, токе на мишенях Ti - 14-15 А и отрицательном напряжении смещения на подложке 60-70 В и токе смещения 0,7-0,8 А, скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин, далее наносят слой нитрида титана и алюминия TiAlN на подложку при включенных двух магнетронах с мишенями Ti и Al в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 в течение 25-30 минут при давлении 0,97-1,03 Па, токе на мишенях Ti и Al - 14-15 А и отрицательном напряжении смещения на подложке 60-70 В и токе смещения 0,7-0,8 А, скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин, далее наносят слой нитрида титана, алюминия и кремния TiAlSiN на подложку при включенных двух магнетронах с мишенью Ti и композитной мишенью Al + 2...5% Si в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar 30-35/70-65 при парциальном давлении 0,97-1,03 Па, при отрицательном напряжении смещения 80-90 В, токе смещения на подложке 0,7-0,8 А при напряжении на мишени Ti 500-550 В и напряжении на мишени Al + 2...5% Si - 250-300 В, скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин в течение 40-60 минут.

При осаждении слоя TiAlSiN используют композитную мишень Al + 2...5% Si с минимальным количеством Si, так как его первичные кристаллы являются наиболее хрупкой фазой. В кристаллах кремния появляются микротрещины, которые становятся зародышами трещин, пронизывающих всю мишень.

Использование четырех магнетронов с двумя титановыми, алюминиевой и композитной мишенью из Al + 2...5% Si с импульсными источниками питания в процессе осаждения чередующихся слоев TiN, TiAlN, TiAlSiN позволит нанести данные слои за один технологический процесс.

Проведение очистки подложек резистивным нагревателем в вакууме при давлении $8 \cdot 10^{-3}$ - $9 \cdot 10^{-3}$ Па, затем в плазме тлеющего разряда двух магнетронов Ti с чистотой 99,9 % в среде аргона при давлении 1-1,2 Па, токе на всех мишенях 0,8-1 А, отрицательном напряжении смещения на подложке 700-800 В и токе смещения 1-1,2 А в течение 10-12 минут позволит создать оптимальные условия для очистки поверхности подложки от остатков загрязнений, распыления оксидной пленки на поверхности подложки, нагрева ее поверхности и повышения в конечном итоге адгезионной прочности покрытия с поверхностью подложки без снижения ее прочностных свойств.

Процесс осаждения подслоя TiN на подложку происходит при включенных двух магнетронов с мишенями Ti в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 в течение 10-15 минут при давлении 0,97-1,03 Па, токе на всех мишенях 14-15 А и отрицательном напряжении смещения на подложке 60-70 В и токе смещения 0,7-0,8 А. Непродолжительное включение двух магнетронов позволит очистить поверхности мишеней, дополнительно разогреть подложки и создать подслоя для уменьшения напряжения на границе раздела подложка-покрытие, повысить адгезию покрытия к подложке и увеличить сопротивляемость покрытия к действию высоких

контактных нагрузок.

Нанесение первого слоя TiAlN происходит при парциальном давлении 0,97-1,03 Па, отрицательном напряжении смещения и токе смещения на подложке 80-90 В и 0,7-0,8 А, соответственно. Распыление происходит в газовой смеси азота и аргона в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 при токе и напряжении на титановой и алюминиевой мишенях 14-15 А и 500-550 В, соответственно. Процесс нанесения проводят 10-15 мин для образования в TiAlN слое покрытия максимального количества многокомпонентной гексагональной h-Ti₃Al₂N₂ фазы, обладающей наиболее термодинамически стабильными свойствами, а также высокими физико-механическими свойствами и стойкостью к воздействию агрессивной среды в связи с образованием на поверхности покрытия при эксплуатации прочной оксидной пленки Al₂O₃.

Нанесение второго - верхнего нанокompозитного антикоррозийного верхнего слоя TiAlSiN происходит при парциальном давлении 0,97-1,03 Па, отрицательном напряжении смещения и токе смещения на подложке 80-90 В и 0,7-0,8 А, соответственно. Распыление происходит в процентном соотношении N₂/Ar 30-35/70-65 при токе и напряжении на титановой мишени 14-15 А и 500-550 В и токе и напряжении на композитной мишени Al + 2...5% Si 4-5 А и 250-300 В, соответственно. Процесс нанесения проводят в течение 40-60 мин для образования в аморфной матрице Si₃N₄ слоя TiAlSiN нанокристаллитов c-TiN, c-AlN и h-Ti₃Al₂N₂ и прочной оксидной пленки Al₂O₃ при эксплуатации упрочненного изделия, обладающей низкой скоростью коррозии в 3 % растворе NaCl, а также высокими физико-механическими свойствами. Слой TiAlSiN демонстрирует превосходную стойкость к окислению, потому что фаза a-Si₃N₄ препятствует диффузии кислорода вдоль по границам зерен [C.Y. Yu, Y.S. Min, High temperature oxidation behavior of multicomponent TiAlSiN coatings, Thin Solid Films 518 (2010) S34.]. Дополнительное включение наночастиц c-TiN, c-AlN и h-Ti₃Al₂N₂ в структуру аморфную матрицу Si₃N₄ укрепит материал покрытия и повысит его пластичность [Inoue, A., Kimura, H.M., Sasamori, K., and Masumoto, T., Mater. Sci. Eng., A, 1996, vol. 217, pp. 401-416.].

Чередование многочисленных мультислоёв внутри слоя TiAlN за счет вращения подложкодержателя со скоростью 10-15 об/мин позволит сформировать на подслое TiN мультислойное покрытие с комплексом физико-механических, трибологических, термодинамически стабильных и коррозионных свойств с высокой адгезионной прочностью подслоя TiN с нанокompозитным слоем TiAlSiN. Вращение сателлитов подложкодержателя с планетарным механизмом, где закреплены подложки и / или детали, 10-15 об/мин позволяет получать наноразмерные подслои TiAlN толщиной 10-20 нм. Нанесение слоёв покрытия на расстоянии от мишеней до подложки 160-170 мм позволит получить требуемую плотность потока пленкообразующих частиц.

TiAlN обеспечивает хорошую стойкость к окислению, особенно если формируется верхний плотный и защитный слой, богатый Al₂O₃. С увеличением содержания Al обычно чередуются растущие окисные слои богатые Ti и богатые Al, которые позволяют сформировать плотный и защитный внешний слой, богатый Al₂O₃. Однако при содержании Al ниже 75% может присутствовать пористый слой, богатый TiO₂, который первоначально кристаллизуется со своей метастабильной структурой анатаза (a-TiO₂). С увеличением времени и/или температуры эта метастабильная фаза трансформируется в термодинамически стабильную структуру рутила (r-TiO₂). Это преобразование включает сокращение объема, которое приводит к образованию трещин и влияет также

на целостность верхнего слоя, богатого Al_2O_3 . Стойкость к окислению TiAlN может быть в значительной степени улучшена с помощью Si-присоединения. Многогранность Si-эффекта: межфазная фаза $\alpha\text{-SiN}_x$ действует как диффузионный барьер, а при образовании TiO_2 кремний замедляет его фазовый переход от анатаза к рутилу. Это снижает связанное с этим образование трещин в оксидной окалине. Кроме того, Si способствует образованию внешнего защитного слоя Al_2O_3 (на границе с окружающим воздухом) и плотного, хорошо прилипающего внутреннего оксидного слоя (на границе с нижележащим нитридным слоем) [Z.R. Liu, F. Pei, L. Chen, P.H. Mayrhofer. Effect of Si-addition on structure and thermal stability of Ti-Al-N coatings // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 917, №5, 165483]. После введения небольшого количества компонента Al в покрытие TiN возникают огромные искажения решетки и дислокации. Эти структурные дефекты могут способствовать процессу коррозии покрытия TiAlN [G. Wang, Z. Xie, T. Chen, Z. Chen, X. Song, X. Gao, X. Yu, H. Song Electrochemical behavior of TiAlSiN hard coatings synthesized by a multi-plasma immersion ion implantation and deposition technique // Thin Solid Film. 2015. Vol. 584. P. 222-227]. Сильное окисление покрытий TiAlN происходит уже тогда, когда они подвергаются воздействию окислительных сред при 850°C , что ниже требований, необходимых для современных условий эксплуатации инструмента и деталей машин, такие как сухая высокоскоростная обработка, где температура на передней поверхности или режущей кромке может легко превысить 1000°C . Легирование Si улучшает термостабильность TiAlN за счет замедления разложения пересыщенного твердого раствора $(\text{Ti,Al})\text{N}$ на его термодинамически стабильные составляющие $\epsilon\text{-TiN}$ и $w\text{-AlN}$. Это продлевает эффект старения материала этого типа с 800° до 1000°C и приводит к улучшению механических свойств, особенно при температурах отжига (или температурах применения) выше 1000°C .

Добавление Si не изменило ориентацию роста покрытий, и покрытие перешло в аморфную фазу, когда содержание Si достигло примерно 13,9 ат.%. Трибологические свойства и твердость были улучшены благодаря твердому раствору атомов Si и укреплению границ зерен аморфной фазы SiN_x при умеренном содержании Si. Кроме того, аморфная фаза SiN_x улучшала стойкость покрытия TiAlN к окислению, но при высоком содержании Si (более 8,3 ат.% в данной работе) агломерация аморфной фазы SiN_x снижала механические свойства и стойкость к окислению покрытия [J. Wu, N. He, H. Li, X. Liu, L. Ji, X. Huang and J. Chen. Deposition and characterization of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD coating system // Surf. Interface Anal. 2015, Vol. 47, P. 184-191].

По сравнению с покрытием TiN , когда содержание Si в покрытии составляет 0,9%, пленка демонстрирует повышенную твердость 32 ГПа, в то время как ее вязкость разрушения и адгезия слабые [Z.-W. Xie, L.-P. Wang, X.-F. Wang, L. Huang, Y. Lu, J.-C. Yan. Influence of Si content on structure and mechanical properties of TiAlSiN coatings deposited by multi-plasma immersion ion implantation and deposition // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. s476-s482].

TiAlSiN слой покрытия демонстрирует аномальное поведение при окислении, когда толщина израсходованного нитридного слоя не увеличивается непрерывно с температурой окисления. Это связано с тем, что более плотный и более защитный слой, богатый алюминием, формируется при более высокой температуре окисления, чему способствует легирование кремнием.

Формирование в плотном слое TiAlSiN без вращения подложки способствует образованию нанокристаллитов $\epsilon\text{-TiN}$, $\epsilon\text{-AlN}$ и $h\text{-Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ в аморфной матрице Si_3N_4 .

Стабильность поддержания задаваемого рабочего давления 0,97-1,03 Па обеспечивает

устойчивую работу магнетронов и стабильное структурное состояние, состав и свойства чередующихся слоев осаждаемого покрытия.

Заявляемые соотношения реактивного и инертного газов в газовой смеси в зависимости от размера кристаллитов поддерживают в процессе его осаждения образование нанокристаллитов фаз ϵ -TiN, ϵ -AlN и h -Ti₃Al₂N₂, а также постоянное направление их преимущественной кристаллографической ориентации и обеспечивают минимальные внутренние напряжения, комплекс высоких физико-механических, трибологических, термодинамических и антикоррозионных свойств.

При осаждении многослойного покрытия поддерживается температура осаждаемых слоев 300-350°C и тем самым регулируется поверхностная энергия слоев, что приводит к формированию покрытия с контролируемой структурой и свойствами. Температура слоев покрытия 300-350°C позволит использовать способ для упрочнения материалов с низкой температурой отпуска, а также для осаждения покрытия на термочувствительные подложки.

Предлагаемый способ иллюстрируется рисунками, представленными на фиг. 1-2.

На фиг.1 изображен излом многослойного покрытия TiN - TiAlN-TiAlSiN, полученный с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 со спектрометром Oxford X-Max и программным пакетом AZtec.

На фиг.2 изображена установка магнетронного распыления с четырьмя магнетронами и планетарным вращательным механизмом с двумя титановыми мишенями, одной алюминиевой мишенью и одной композитной мишенью Al + 2...5% Si.

Способ получения многослойного покрытия с синергетическим эффектом подслоя TiN, слоев TiAlN и TiAlSiN с физико-механическими свойствами и антикоррозионным свойством нанокompозитного верхнего слоя, а также высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки осуществляют следующим образом.

Подложку (инструмент и / или детали в оснастке) очищают в ультразвуковой ванне с мыльным раствором, после этого устанавливают на стойки - сателлиты планетарного механизма, расположенного в нижней части вакуумной камеры установки магнетронного распыления, оснащенной двумя титановыми мишенями, одной алюминиевой мишенью и одной композитной мишенью Al + 2...5% Si, расположенными в дверце вакуумной камеры в последовательности: титановая мишень, титановая мишень, алюминиевая мишень и композитная мишень Al + 2...5% Si. Затем в установке получают вакуум не хуже 5×10^{-3} Па. После этого камеру прогревают резистивным нагревателем в течение 10 мин.

Проводят очистку подложки в плазме тлеющего разряда при отрицательном напряжении смещения 700-800 В и токе смещения 1-1,2 А, которое подают на подложкодержатель, токе на всех мишенях 0,8-1 А, давлении аргона 1-1,2 Па в течение 10-12 минут, обеспечивающую термическую активацию и нагрев подложки для обеспечения высокой адгезии к ней покрытия. При этом подложка нагревается до температуры 250-300 °С. Затем, после убавления напряжения на подложкодержателе до 60-70 В и подаче тока на подложку 0,7-0,8 А, включают блоки питания двух магнетронов с титановыми мишенями на 10-15 минут для формирования на подложке адгезионного подслоя TiN методом импульсного магнетронного распыления в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 в течение 10-15 минут при давлении 0,97-1,03 Па, токе на всех мишенях 14-15 А.

Затем методом импульсного магнетронного распыления двух титановых и алюминиевой мишеней формируют первый слой TiAlN при парциальном давлении 0,97-

1,03 Па, отрицательном напряжении смещения и токе смещения на подложке 80-90 В и 0,7-0,8 А, соответственно. Распыление происходит в газовой смеси азота и аргона в процентном соотношении N₂/Ar 20-25/80-75 при токе и напряжении на титановой и алюминиевой мишенях 14-15 А и 500-550 В, соответственно. Процесс нанесения проводят 10-15 мин. Слой наносят на вращающуюся подложку на подложкодержателя со скоростью 10-15 об/мин.

Затем методом импульсного магнетронного распыления двух титановых, алюминиевой и композитной Al + 2...5% Si мишеней формируют второй-верхний слой TiAlSiN при парциальном давлении 0,97-1,03 Па, отрицательном напряжении смещения и токе смещения на подложке 80-90 В и 0,7-0,8 А, соответственно. Распыление происходит в газовой смеси азота и аргона N₂/Ar 30-35/70-65 при токе и напряжении на титановой мишени 14-15 А и 500-550 В и токе и напряжении на композитной мишени Al + 2...5% Si 4-5 А и 250-300 В, соответственно. Процесс нанесения проводят 40-60 мин на неподвижную подложку.

После завершения формирования многослойного покрытия снимают напряжение смещения, ток на магнетронах, прекращают подачу азота, подложки остывали в течение 10 минут в аргоне и 20 мин в вакууме, после этого выгружают из камеры (фиг. 2).

Свойства нанесенного покрытия контролировались путем измерения защитных свойств покрытия в 3% NaCl электрохимическим и импедансным методами.

Преимущество заявляемого способа состоит в том, что он позволяет получить гарантированно заданный состав, структуру и комплекс свойств покрытия для каждого слоя. Способ позволяет управлять структурообразованием, фазовым и элементным составом формируемых слоев путем изменения основных технологических параметров осаждения.

Синергетический эффект заключается в формировании подслоя TiN, слоя TiAlN и нанокompозитного верхнего слоя TiAlSiN с высокими физико-механическими свойствами, термодинамически стабильными свойствами мультислойного слоя TiAlN и антикоррозийными свойствами верхнего слоя TiAlSiN

Заявляемые технологические режимы позволяют получить многофункциональное покрытие с синергетическим эффектом подслоя TiN, слоев TiAlN и TiAlSiN с физико-механическими свойствами и антикоррозийным свойством нанокompозитного верхнего слоя, а также высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки.

В таблице приведены физико-механические свойства покрытий, полученных заявляемым способом и известными способами.

Для сравнения, многослойное покрытие в заявленном способе TiN-TiAlN-TiAlSiN показали более высокий положительный коррозионный потенциал и более низкую плотность коррозионного тока, что свидетельствует о том, что многослойное покрытие TiN-TiAlN-TiAlSiN обладает лучшей коррозионной стойкостью.

Покрытие	Микротвердость (H _μ), ГПа	Приведенный модуль упругости (E), ГПа	Стойкость пленки к пластической деформации (H ³ /E ²), ГПа	Стойкость пленки к упругой деформации (H/E)	Величина упругого восстановления (W _ε), %	E _{корр} , В	i _{корр} (мкА см ⁻²)	R _p (кОм см ²)	Адгезия
Заявляемый способ	38	294	0,63	0,129	81	-0,013	0,15	2100	95
Известный способ (прототип)	34	330	0,36	0,102		-0,799	1,91		
Известный способ (аналог)	16					-0,685	59,72		

Из представленных в таблице результатов испытаний следует, что покрытие,

полученное по заявленному способу, обладает комплексом высоких физико-механических, трибологических, антикоррозионных свойств и высокой адгезионной прочностью покрытия с материалом подложки.

(57) Формула изобретения

5

Способ получения многослойного нанокompозитного покрытия на подложке в виде деталей машин, пар трения или режущего инструмента, включающий очистку подложки в плазме тлеющего разряда и нанесение на неё верхнего слоя нитрида титана, алюминия и кремния TiAlSiN, отличающийся тем, что проводят очистку подложки в плазме

10

тлеющего разряда четырех магнетронов с двумя титановыми, алюминиевой и композитной мишенями из Al + 2-5% Si при давлении 1-1,2 Па, токе на двух мишенях Ti, на мишени Al и композитной мишени Al + 2-5% Si 0,8-1 А, отрицательном напряжении смещения на подложке 700-800 В и токе смещения 1-1,2 А в течение 10-12 мин, при этом подложку нагревают до температуры 250-300 °С, затем проводят процесс осаждения адгезионного подслоя нитрида титана TiN на подложку при включенных двух магнетронах с двумя мишенями Ti в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar в виде (20-25)/(80-75) в течение 8-10 мин при давлении 0,97-1,03 Па,

15

токе на двух мишенях Ti - 14-15 А, отрицательном напряжении смещения на подложке 60-70 В, токе смещения 0,7-0,8 А и скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин, затем наносят слой нитрида титана и алюминия TiAlN при включенных двух магнетронах с мишенью Ti и мишенью Al в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar в виде (20-25)/(80-75) в течение 25-30 мин при давлении 0,97-1,03

20

Па, токе на мишени Ti и мишени Al - 14-15 А, отрицательном напряжении смещения на подложке 60-70 В, токе смещения 0,7-0,8 А и скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин, затем наносят слой нитрида титана, алюминия и кремния TiAlSiN при включенных двух магнетронах с мишенью Ti и композитной мишенью Al + 2-5% Si в газовой смеси аргона и азота в процентном соотношении N₂/Ar в виде (30-35)/(70-65)

25

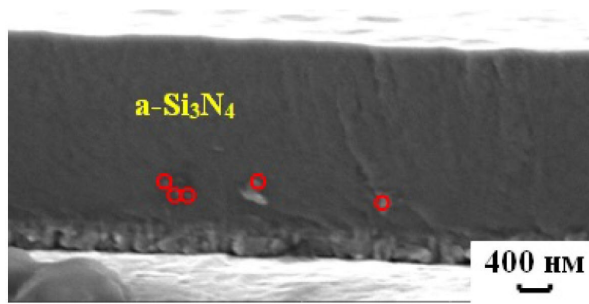
при парциальном давлении 0,97-1,03 Па, отрицательном напряжении смещения 80-90 В и токе смещения на подложке 0,7-0,8 А, напряжении на мишени Ti 500-550 В, напряжении на композитной мишени Al + 2-5% Si - 250-300 В и скорости вращения подложкодержателя 10-15 об/мин в течение 40-60 мин, при этом нанесение указанных слоёв проводят на расстоянии от указанных мишеней до указанной подложки, равном 160-170 мм.

30

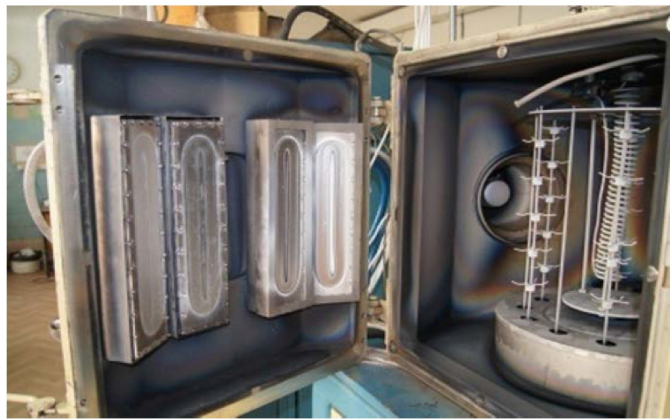
35

40

45



фиг. 1



фиг.2