



(51) МПК
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132711/02, 15.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 15.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.07.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2015 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 27.07.2015 Бюл. № 21

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: A.Czyzniewski et al, Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbone-based coatings for tribological applications, Journal of materials processing technology, 2004, v. 157-158, p. 274-283. RU 2409703 C1, 20.01.2011. RU 2011113686 A, 20.12.2012. WO 2012075061 A1, 23.05.2013. RU 2360032 C1, 27.06.2009

Адрес для переписки:

620016, г.Екатеринбург, ул. Амундсена, 106,
 Институт электрофизики УрО РАН

(72) Автор(ы):

Гаврилов Николай Васильевич (RU),
 Каменецких Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук (ИЭФ УрО РАН) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ДВУХФАЗНОГО НАНОКОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ, СОСТОЯЩЕГО ИЗ НАНОКЛАСТЕРОВ КАРБИДА ТИТАНА, РАСПРЕДЕЛЕННЫХ В АМОРФНОЙ МАТРИЦЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения нанокompозитных покрытий и может быть использовано при создании оптических и микроэлектронных устройств и материалов с повышенной коррозионной стойкостью и износостойкостью. Способ получения на изделиях из твердых сплавов двухфазного нанокompозитного покрытия, состоящего из нанокластеров карбида титана, распределенных в аморфной углеводородной матрице, включает нанесение адгезионного подслоя из титана или хрома, магнетронное распыление титановой мишени в газовой смеси ацетилен и аргона при давлении 0,01-1 Па и осаждение распыленных

частиц мишени и углеродсодержащих радикалов на поверхность изделия в сочетании с бомбардировкой поверхности ионами, ускоренными напряжением смещения, при этом перед нанесением адгезионного подслоя поверхность изделия подвергают очистке ионами аргона из плазмы, генерируемой электронным пучком, а в процессе нанесения покрытия газовую смесь активируют воздействием пучка электронов с энергией 100 эВ. Изобретение направлено на повышение адгезии покрытия и микротвердости получаемых изделий, а также на обеспечение высокой эффективности использования ацетилен в процессе нанесения покрытия. 1 пр., 2 ил.

RU 2 557 934 C2

RU 2 557 934 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C23C 14/35 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013132711/02, 15.07.2013**(24) Effective date for property rights:
15.07.2013

Priority:

(22) Date of filing: **15.07.2013**(43) Application published: **20.01.2015** Bull. № 2(45) Date of publication: **27.07.2015** Bull. № 21

Mail address:

**620016, g.Ekaterinburg, ul. Amundsena, 106, Institut
ehlektrofiziki UrO RAN**

(72) Inventor(s):

**Gavrilov Nikolaj Vasil'evich (RU),
Kamenetskikh Aleksandr Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut ehlektrofiziki
Ural'skogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk
(IEhF UrO RAN) (RU)**(54) **METHOD OF OBTAINING TWO-PHASE NANOCOMPOSITE COATING, CONSISTING OF TITANIUM CARBIDE NANOCLUSTERS, DISTRIBUTED IN AMORPHOUS MATRIX, ON PRODUCTS FROM HARD ALLOYS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to field of obtaining nanocomposite coatings and can be used in creation of optic microelectronic devices and materials with increased corrosion resistance and wear resistance. Method of obtaining two-phase nanocomposite coating, consisting of titanium carbide nanoclusters, distributed in amorphous hydrocarbon matrix, on products from hard alloys, includes application of adhesive titanium or chromium sublayer, magnetron sputtering of titanium target in gas mixture of acetylene and argon under pressure 0.01-1 Pa and precipitation of dispersed particles of target and carbon-containing radicals on

product surface in combination with bombardment of surface with ions, accelerated by bias voltage, with product surface being subjected to purification with argon ions from plasma, generated by electronic beam, before application of adhesive sublayer, and gas mixture being activated in the process of coating application by impact with beam of electrons with energy 100 eV.

EFFECT: invention is aimed at increase of coating adhesion and micro-hardness of obtained products, as well as at provision of high efficiency of application of acetylene in the process of coating application.

1 ex, 2 dwg

RU 2 557 934 C 2

RU 2 557 934 C 2

Изобретение относится к способам получения двухфазных нанокompозитных покрытий, состоящих из нанокристаллов карбида титана, распределенных в аморфной углеводородной матрице. Такие покрытия обладают высокой твердостью, теплопроводностью, химически инертны, имеют низкий коэффициент трения и хорошо противостоят механическому износу, поэтому они находят применение в таких областях, как микроэлектроника и оптические устройства, биомедицинские продукты, коррозионно-стойкие материалы, а также в микромеханических системах.

Известен метод нанесения TiC/a-C:H покрытий, основанный на магнетронном распылении титановой мишени в C₂H₂+Ar газовой смеси при давлениях 0,01-1 Па и осаждении распыленных частиц мишени и углеродсодержащих радикалов на поверхность изделий в сочетании с бомбардировкой поверхности ионами, ускоренными напряжением смещения. Микротвердость таких покрытий немонотонно зависит от относительного содержания титана в покрытии. Максимальная микротвердость (30-40 ГПа) достигается при содержании Ti~40 ат.%. При этом размер кластеров TiC обычно составляет несколько нм, а толщина разделяющей кристаллиты TiC аморфной фазы - доли нм.

Поскольку при магнетронном распылении частицы мишени распыляются преимущественно в нейтральном состоянии, основным механизмом разложения ацетилена служат, главным образом, реакция перезарядки ионов аргона на атомах ацетилена с последующей диссоциативной рекомбинацией иона C₂H₂⁺ с участием медленного электрона и образованием активных радикалов, обладающих высоким коэффициентом прилипания к поверхностям. Наиболее вероятно образование радикала C₂H₂ [1].

Наиболее близким к предложенному является способ получения нанокompозитного TiC/a-C:H-покрытия магнетронным распылением при давлении газовой смеси 0,3-0,4 Па, потоке аргона 45 мл/мин, потоке ацетилена до 24 мл/мин, мощности магнетронного разряда 1,5 кВт при диаметре распыляемой мишени 100 мм. Для уменьшения вероятности возникновения дуги магнетрон функционирует в импульсном режиме с частотой 1 кГц, импульсы модулированы частотой 100 кГц. Скорость нанесения покрытий составляла до 7 мкм/ч, максимальная микротвердость покрытий составляла 42 ГПа при потоке ацетилена 8 мл/мин. Для улучшения адгезии покрытия к основе перед нанесением покрытия на поверхность основы наносился тонкий подслоя хрома (0,3 мкм) [2].

Технической задачей изобретения является создание способа получения двухфазного нанокompозитного покрытия, состоящего из нанокластеров карбида титана, распределенных в аморфной углеводородной матрице, обеспечивающего высокую эффективность использования ацетилена в процессе нанесения покрытия, повышенную адгезию покрытия и высокую микротвердость получаемых покрытий.

Для решения поставленной задачи предлагается в процессе нанесения покрытия магнетронным распылением титановой мишени в C₂H₂+Ar газовой смеси воздействовать на газовую смесь широким электронным пучком с плотностью тока ~10-100 мА/см² и энергией электронов, соответствующей максимуму сечения ионизации электронным ударом (~100 эВ), а также проводить ионную очистку поверхности от загрязнений в плазме, генерируемой под действием электронного пучка, перед нанесением металлического подслоя для улучшения адгезии.

Техническим результатом предложенного способа является многократное снижение величины потока ацетилена, необходимого для формирования покрытия с максимальной микротвердостью, и повышенная адгезия покрытия, обусловленная ионной очисткой

поверхности изделий в плазме, генерируемой под действием электронного пучка.

Причиной снижения расхода ацетилена является его ускоренное разложение на активные радикалы под действием электронного пучка в результате интенсивной ионизации и диссоциации молекул ацетилена. Возникающие радикалы обладают высоким коэффициентом прилипания к поверхности, что приводит к увеличению скорости осаждения углерода на поверхность и позволяет многократно снизить поток ацетилена, необходимый для достижения максимальной микротвердости покрытия.

Для генерации электронного пучка предлагается использовать стабильно функционирующий в диапазоне давлений 0,01-1 Па плазменный источник электронов на основе тлеющего низковольтного разряда с холодным катодом [3] или дугового разряда с самонакаливаемым катодом [4], в котором часть анода разряда изготовлена в виде мелкоструктурной сетки, а для ускорения электронов и формирования электронного пучка с большим поперечным сечением используется слой пространственного заряда между плазмой газового разряда, положение эмитирующей поверхности которой стабилизировано мелкоструктурной сеткой, и подвижным анодом, которым является плазма, создаваемая при ионизации газовой смеси низкоэнергетичным электронным пучком.

Задача решается следующим образом: в разрядный промежуток источника электронов (фиг.1) напускают аргон, прикладывают напряжение между катодом 1 и полым анодом 2 дугового или тлеющего разряда, зажигают разряд, который создает плазменную эмитирующую поверхность в области мелкоструктурной сетки 3, являющейся частью полого анода разряда, подают между мелкоструктурной сеткой и анодом 4, расположенным внутри камеры нанесения покрытий 5, или заземленными стенками камеры нанесения покрытий напряжение 100 В, обеспечивая развитие в камере нанесения покрытий процессов ионизации газа быстрыми электронами и создание пучковой плазмы. Подают на помещенные в плазму изделия 6 напряжение смещения (300-500 В) и проводят очистку поверхности изделий ионным распылением в течение 20 мин, затем прикладывают напряжение между катодом магнетрона 7 и стенками камеры нанесения покрытий и производят нанесение на изделия хромового или титанового подслоя для улучшения адгезии покрытия. Затем в камеру нанесения покрытий подают ацетилен и проводят осаждение TiC/a-C:H покрытия при постоянной мощности магнетрона, потоке аргона, напряжении смещения и таком сочетании тока пучка и потока ацетилена, которое обеспечивает достижение максимальной микротвердости.

Пример реализации предложенного метода. В экспериментах использовалась камера нанесения покрытий диаметром 260 мм и длиной 300 мм, на боковой поверхности которой размещался плоский магнетрон с диаметром титановой мишени 70 мм, работающий в импульсном режиме (50 кГц, 10 мА, 2 А) со средней мощностью 1 кВт. На крышке камеры нанесения покрытий располагался плазменный источник электронов на основе тлеющего разряда низкого давления с площадью сетки 80 см², аналогичный описанному в [5]. В разрядный промежуток источника электронов напускался поток аргона 40 мл/мин, который перетекал через мелкоструктурную сетку в камеру нанесения покрытий, в которой устанавливалось давление 0,15-0,2 Па. В источнике электронов зажигался разряд постоянного тока (1 А). Затем прикладывалось напряжение (100-500 В) между мелкоструктурной сеткой и анодом диаметром 6 мм и длиной 250 мм, установленным в камере нанесения покрытий, и в течение 20 мин проводилась ионная очистка поверхности изделий при напряжении смещения -500В относительно стенок камеры нанесения покрытий при плотности тока ионов 1-2 мА/см². После завершения

ионной очистки напряжение смещения снижалось до 100 В, зажигался магнетронный разряд и производилось нанесение адгезионного подслоя титана толщиной 0,1 мкм. Затем в камеру нанесения покрытий напускался ацетилен, поток которого устанавливался в пределах 1-16 мл/мин, энергия электронного пучка снижалась до 100 эВ, устанавливался ток пучка в пределах 0-1 А и производилось нанесение TiC/a-C:H покрытия толщиной 1-2 мкм в течение 1-2 ч при температуре изделий не более 200°C.

Пример реализации обработки изделий предложенным методом показан на фиг.2 в виде зависимостей микротвердости поверхности изделия из твердого сплава T16K5 с покрытиями TiC/a-C:H толщиной 1,5-2 мкм, нанесенными при разных токах электронного пучка (1-0; 2-0,5; 3-1 А), полученные с использованием микротвердомера ПМТ-3. С увеличением тока пучка от 0 до 1 А величина потока ацетилена, при которой достигается максимальная микротвердость покрытия, снижается от 10 до 2 мл/мин. Увеличение тока пучка приводит к увеличению содержания титана в максимуме кривых от 26 до 38 ат.%, что способствует росту микротвердости от 21,5 ГПа до 26 ГПа.

Эксперимент и проведенные на его основе оценки показывают, что реализация предлагаемого способа с использованием источника электронов с самонакаливаемым катодом позволяет увеличить ток пучка более чем на порядок (до 20 А), и обрабатывать изделия с большой поверхностью. Во избежание нагрева покрытия свыше 300°C и графитизации аморфной фазы, приводящей к снижению микротвердости, такой источник должен использоваться для нанесения покрытия на большие поверхности в сочетании с более мощным магнетроном (~10 кВт). Такая установка позволит одновременно обрабатывать изделия с общей площадью в несколько тысяч кв. см.

Источники информации, принятые во внимание

1. A. Baby, C.M.O. Mahony, P.D. Maguire. Acetylene-argon plasmas measured at a biased substrate electrode for diamond-like carbon deposition: I. Mass spectrometry. Plasma Sources Sci. Technol. 20 (2011) 015003.

2. A. Czy zniewski, W. Precht. Deposition and some properties of nanocrystalline, nanocomposite and amorphous carbon-based coatings for tribological applications. Journal of Materials Processing Technology 157-158 (2004) 274-283.

3. Н.В. Гаврилов, Д.Р. Емлин, А.С. Каменецких. Высокоэффективная эмиссия плазменного катода с сеточной стабилизацией. ЖТФ, 2008, т.78, вып.10, с.59-64.

4. Н.В. Гаврилов, А.И. Меньшаков. Источник широких электронных пучков с самонакаливаемым полым катодом для плазменного азотирования нержавеющей стали. ПТЭ, 2011, №5, с.140-148.

5. Н.В. Гаврилов, А.С. Кайгородов, А.С. Мамаев. Осаждение алмазоподобных a-C:H покрытий в несамостоятельном разряде с плазменным катодом. Письма в ЖТФ. 2009. Т.35. В. 1. С. 69-75.

Формула изобретения

Способ получения на изделиях из твердых сплавов двухфазного нанокompозитного покрытия, состоящего из нанокластеров карбида титана, распределенных в аморфной углеводородной матрице, включающий нанесение адгезионного подслоя из титана или хрома, магнетронное распыление титановой мишени в газовой смеси ацетилена и аргона при давлении 0,01-1 Па и осаждение распыленных частиц мишени и углеродсодержащих радикалов на поверхность изделий в сочетании с бомбардировкой поверхности ионами, ускоренными напряжением смещения, отличающийся тем, что перед нанесением адгезионного подслоя поверхность изделия подвергают очистке ионами аргона из плазмы, генерируемой электронным пучком, а в процессе нанесения покрытия газовую

смесь активируют воздействием пучка электронов с энергией 100 эВ.

5

10

15

20

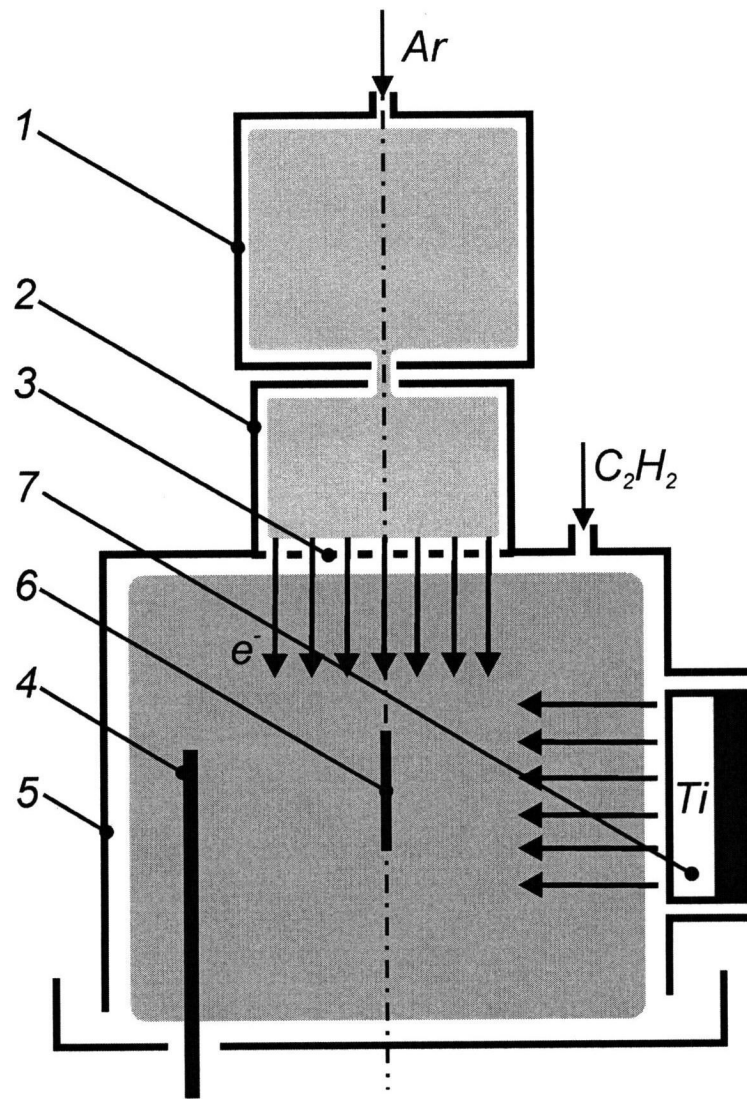
25

30

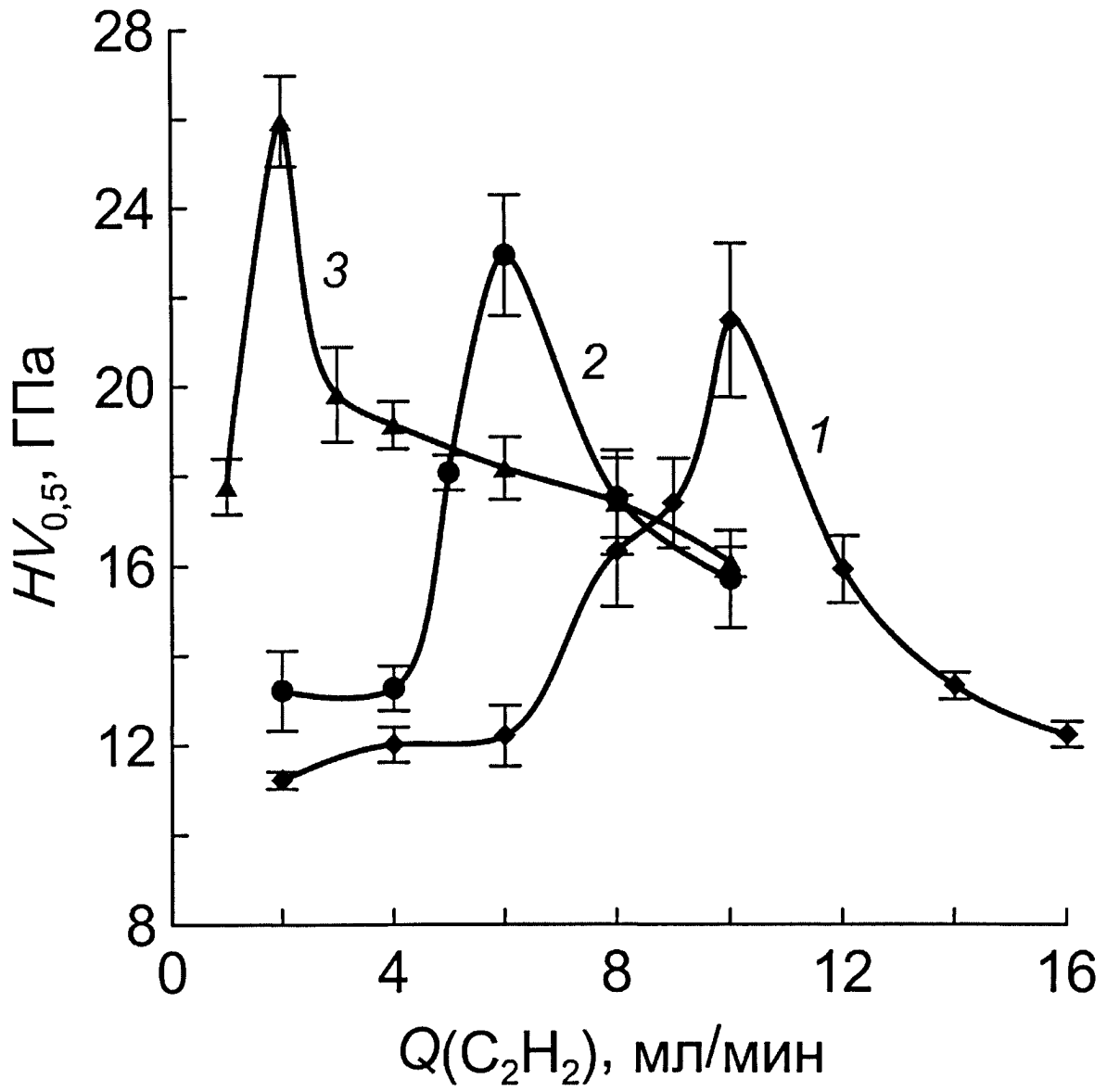
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2