

(19)



(10) **LT 4086 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **4086**

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 14/00**

(21) Paraiškos numeris: **96-049**

(22) Paraiškos padavimo data: **1996 04 16**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1996 10 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1996 12 27**

(72) Išradėjas:

Ovidijus-Stasys Jančiauskas, LT

(73) Patent savininkas:

Ovidijus-Stasys Jančiauskas, Tuskulėnų g. 2-6, 2051 Vilnius, LT

(74) Patentinis patikėtinis:

**Genė Ona Sruogienė, 12, UAB "TARPINĖ",
A.P.Kavoliuko g. 24-152, 2050 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Gaminių padengimo apsaugine metalo keramine danga būdas

(57) Referatas:

Išradimas priskiriamas medžiagų ir gaminių padengimui apsaugine metalo keramine danga formuojant apsauginę dangą vakuume jonų plazminiu būdu, kai gaminį padengia titano sluoksniu, ant kurio tiekiant reakcijos dujas, turinčias anglies, formuoja titano karbido sluoksnį, o po to tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies, formuoja titano karbonitrido ir titano keramikos homogenišką mišinio sluoksnį arba tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies, formuoja titano nitrido ir titano keramikos homogenišką mišinio sluoksnį.

Išradimas priskiriamas medžiagų ir gaminių padengimui apsaugine metalo keramine danga formuojant apsauginę dangą vakuume jono-plazminiu būdu ir gali būti panaudojamas pramonėje padengiant sudėtingos formos meno dirbinius ir bižuteriją, maisto pramonės ir virtuvės reikmenis bei medicinos pramonėje, pavyzdžiui, padengiant apsaugine metalo-keramine danga dantų technikos elementus.

Žinomas metalinių dantų protezų, naudojamų ortopedinėje stomatologijoje, daugiasluoksnis padengimo būdas, kai ant pagrindo elektrocheminiu būdu formuoja chromo temperatūrinį sluoksnį, ant jo vakuuminiu plazminiu apdulkinimu formuoja tarpinį antikorozinį titano sluoksnį, o po to - vakuuminiu plazminiu apdulkinimo būdu formuoja išorinį titano nitrido arba mišinio titano nitrido-cirkonio nitrido sluoksnį (TY 42-2-435-84).

Žinomo gaminių padengimo apsaugine danga būdo trūkumas yra tas, kad chromo arba nikelio sluoksnio, suformuoto elektrocheminiu būdu, sukibimas su pagrindu žymiai blogesnis negu suformuoto jono-plazminiu būdu, dėl vykdomo sluoksnio formavimo elektrocheminiu būdu procesas vyksta palyginti ilgai, be to, padengimo procese dalyvaujantis chromas ir iš jo suformuotas sluoksnis yra kenksmingi žmogaus sveikatai.

Žinomas apsauginės dangos gavimo būdas, kai dangą formuoja ant metalinių dantų protezų, naudojamų ortopedinėje stomatologijoje, iš trijų sluoksnių. Dengia vakuuminiu jono-plazminiu apdulkinimu naudojant jono-plazminę įrangą tipo "Bulat-3T", kai gaminio paviršių padengia titano chromo arba chromo nitrido sluoksniu, po to formuoja pereinamąjį sluoksnį titano arba cirkonio, arba titano nitrido ir titano, o išorinį sluoksnį - titano nitrido arba titano nitrido - cirkonio nitrido (TY 42-2-531-87).

Artimiausias iš žinomų analogiškų gaminių padengimo apsaugine danga būdų yra jono-plazminio apdulkinimo dekoratyvinio

padengimo būdas, kai padengiant dekoratyvinius dirbinius naudoja įrenginį "Bulat", kuriame dangą formuoja titano nitrido pagrindu, vykdant titano katodo lankinę iškrovą, tiekiant reakcijos dujas, turinčias deguonį ir azotą, o reakcijos dujų sudėtis, % yra: deguonies 10 - 25, azoto 25 - 40 ir likusioji dalis titano (aut. liud. SU 1 580 853, C23C 14/00).

Šių padengimo būdų trūkumas yra tas, kad apsauginis dekoratyvinis titano nitrido arba cirkonio nitrido sluoksnis neužtikrina reikiamo dangos atsparumo mechanin. i trinčiai, kas ypač svarbu stomatologinės ortopedijos gaminiams, taip pat žinomais būdais suformuotas tarpinis antikorozinis titano sluoksnis neužtikrina reikiamo atsparumo.

Išradimo uždavinys yra padidinti apsauginės dangos atsparumą trinčiai, padidinti jos mikrokietumą ir mechaninį atsparumą išsaugant dekoratyvines savybes.

Šį uždavinį išsprendžia padengimo būdas apsauginę metalo keraminę dangą formuojant vakuume jono-plazminiū būdu, kai gaminį padengia titano sluoksniu, ant kurio, tiekiant reakcijos dujas, formuoja titano karbido sluoksnį, o po to, tiekiant reakcijos dujas, formuoja titano karbonitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį arba titano nitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį.

Dangos suformavimas titano karbido pagrindu padidina dangos atsparumą trinčiai bei jos mikrokietumą ir mechaninį atsparumą.

Titano karbido sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias anglies.

Titano karbonitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies.

Titano nitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies.

Formuojant titano karbonitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį į padengimo zoną tiekia reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies

ir deguonies, kurių sudėtis, % : azoto 50 - 80, anglies 10 - 25 ir deguonies 10 - 25.

Formuojant titano nitrido ir titano keramikos sluoksnį į padengimo zoną tiekia reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies, kurių sudėtis, %: azoto 50 - 80 ir deguonies 20 - 50.

Gaminių padengimas apsaugine metalo-keramine danga susideda iš šios operacijų sekos: vakuume jono-plazminiu būdu formuoja titano sluoksnį, ant kurio, tiekiant reakcijos dujas, turinčias anglies, formuoja titano karbido sluoksnį, o po to, tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies, formuoja titano karbonitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį arba tiekiant reakcines dujas, turinčias azoto ir deguonies, formuoja titano nitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį.

Apsauginę metalo keraminę dangą formuoja dviejų arba trijų katodų vakuuminiame standartiniame įrenginyje tipo "Bulat" (TY Φ 04200), kuriame katodiniu taikiniu yra titanas arba titanas ir cirkonis. Pagrindą dengia titanu aukštame vakuume jono-plazminiu būdu. Kai pasiekia titano sluoksnio storį 0,4-2 mikronus, į padengimo zoną tiekia reakcines dujas, turinčias anglies, ir formuoja titano karbido sluoksnį, kuriam pasiekus 0,2 - 0,4 mikrono storį, į padengimo zoną tiekia reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies, kurių sudėtis, % : azoto 50 - 80, anglies 10 - 25, deguonies 10 - 25. Dangos formavimo metu gaunami cheminiai ryšiai Ti-C, Ti-N, Ti-O, t.y. homogeniškas titano karbonitrido ir titano keramikos mišinys. Tiekiant į padengimo zoną reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies, kurių sudėtis, % : azoto 50 - 80 ir deguonies 20 - 50, gaunami ryšiai Ti-N, Ti-O, t.y. homogeniškas titano nitrido ir titano keramikos mišinys.

Pagal išradimą gautų gaminių išorinių apsauginių dangų cheminių ir fizinių savybių analizės, atliktos 1995 m. lapkričio 17 d. Lietuvos Respublikos Vilniaus universiteto Medžiagotyros ir taikomųjų mokslų institute, rezultatai pateikti 1-ojoje lentelėje.

1-oji lentelė

Tikrinami parametrai	Techninių sąlygų (TY 42-2-435-84, TY 42-2-531-87) parametrai	Testavimo rezultatai
1.Cheminė sudėtis	p.1.2.1	karbonitridas
2.Dangos storis(mikronais)	4,5 - 9,0	6,0 - 6,5
3.Dangos spalva	p.1.2.2	atitinka
4.Potencialų skirtumas tarp pavyzdžių (mV)	40	10 - 30
5.Mikrokietumas	1600	2100 - 2200
6.Adhezija	p.1.2.5	atitinka
7.Glotnumas	p.1.2.7	atitinka
8.Terminis ir cheminis patvarumas	p.1.2.9, p.1.2.10	atitinka

Išvados: 1.Cheminių medžiagų, kenksmingų žmogaus organizmui nerasta.

2.Dangos parametrai atitinka nustatytiems reikalavimams.

Cheminės sudėties tikrinimas

Bandiniai tirti įrenginiu LAS-3000 (firma RIBER, Prancūzija). Naudoti rentgeno fotoelektronų ir ožė elektronų spektroskopijų metodai. Analizės kameroje bandinių paviršius prieš tyrimą valytas argono jonais, nuėsdinant paviršinį sluoksnį $d \sim 100 \text{ \AA}$.

Rentgeno fotoelektronų spektruose rastos smailės, sąlygotos tik Ti, N, C, O. Pagal Ti 2p, C 1s, N 1s ir O 1s elektronų ryšio energijas nustatyti cheminiai ryšiai: Ti-C, Ti-N, C-C.

Ožė elektronų spektroskopijos metodu nustatyta, kad bandiniai homogeniški, nerasta atskirų sričių TiC ar TiN. Bandinių tirtų paviršiaus atominė sudėtis: Ti : C : N : O

1 : 0,354 : 0,599 : 0,637 (1-asis bandinys)

1 : 0,209 : 0,732 : 0,569 (2-asis bandinys)

Ištirtos dangos, suformuotos ant skirtingų gaminių: plokštelė, plokštelė su suvirinimo siūle, suvirinimui naudojamos medžiagos viela.

Bandiniai tirti įrenginiu LAS - 3000 (firma RIBER, Prancūzija). Naudoti rentgeno fotoelektronų ir ožė elektronų spektroskopijų metodai. Analizės kameroje bandinių paviršius prieš tyrimą valytas argono jonais, nuėsdinant paviršinį sluoksnį $d \approx 100 \text{ \AA}$.

Ožė elektronų spektroskopija parodė, kad dangos, suformuotos ant skirtingų medžiagų paviršių, yra identiškos. Ožė elektronų spektroskopijos metodu nustatyta, kad bandiniai homogeniški, nerasta atskirų sričių TiC ar TiN. Bandinių tirtų paviršiaus atominė sudėtis: šioje metodikoje naudojamas elektronų mikrozondas (diametras $3 \mu\text{m}$) leidžia detaliam iširti dangą suvirinimo siūlės vietoje. Atskiruose siūlės taškų ožė elektronų spektruose pastebėtos silpnos papildomos smailės, sąlygotos S, B, Fe. Bandinių be suvirinimo siūlės rentgeno fotoelektronų spektruose rastos smailės, sąlygotos tik Ti, N, C, O. Pagal Ti 2p, C 1s, N 1s ir O 1s elektronų ryšio energijas nustatyti cheminiai ryšiai: Ti - C, Ti - N, Ti - O. Tuo tarpu bandinio su suvirinimo siūle fotoelektronų spektre rasta ir linija, sąlygota Na. Sudėtis, %:

Ti, N, C, O, Na

43.6 31.2 9.4 15.8 0 -plokštelė

38.9 31.2 14.4 11.5 2.5 -plokštelė su suvirinimo siūle.

Dangos storio nustatymas.

Kompozicinės karbonitrido dangos storis buvo nustatytas optiniu mikroskopu LEITZ, tiriant bandinio skersinį šlifą. Fotografuota automatine mikroskopo kamera VARIO ORTOMAT 2. Didinimas nustatytas pagal objekt-mikrometrą. Storis išmatuotas taip pat profilometru TALYSTEP (Taylor Hobson) pagal laiptuką, selektyviai nuėsdinus dangą iki padėklo. Padarytos titano karbonitrido kompozicinės dangos, suformuotos ant nerūdijančio plieno ruošinių, lituotų sidabro lydmetaliu, šlifo nuotraukos. Kaip matyti iš nuotraukų (neparodytos), titano karbonitrido kompozicinės dangos bendras storis yra vienodas tiek ant nerūdijančio plieno, tiek ant lydmetalio, ir yra apytikriai lygus $10 \mu\text{m}$.

Potencialų skirtumo (mV) tarp pavyzdžių tikrinimas

Tirtos titano karbonitridinės dangos, suformuotos ant įvairių paviršių: nerūdijančio plieno ruošiniai, suvirinimui naudojamo sidabro lydmetalio pavyzdžiai bei titano karbonitrido dangos ant keramikos (sitalas). Matuoti elektrocheminių potencialų skirtumai burnos ertmės modelinėje terpėje (0,4 % NaCl tirpalas) atžvilgiu standartinio sidabro

chlorido elektrodo. Nustatyta, kad elektrocheminių potencialų skirtumas įvairiuose bandiniuose buvo toks, kaip parodyta 2-joje lentelėje.

2-oji lentelė

Platina	220 - 210 mV
Nerūdijantis plienas	60 - 70 mV
Karbonitridas ant sitalo	40 - 50 mV
Karbonitridas ant nerūdijančio plieno	40 - 60 mV
Karbonitridas ant sidabro lydmetalio	10 - 20 mV

Matavimai buvo atlikti kambario temperatūros modelinėje terpėje. Kadangi matuojamo potencialo vertė labai priklauso nuo tiriamo paviršiaus švarumo, visi paviršiai buvo vienodai valomi, visi vienu metu patalpinami į matavimo celę ir potencialo vertės buvo fiksuojamos praėjus 5 minutėms po konkretaus bandinio komutacijos.

Mikrokietumo tikrinimas

Išmatuotas titano karbonitridinės dangos ant įvairių ruošinių kietumas. Matavimai atlikti automatinio mikrokietmačiu Micro-Hardness Tester (LEITZ). Nustatyta, kad suformuotos karbonitridinės kompozicinės dangos kietumas nepriklauso (išbarstymo ribose) nuo dengiamo paviršiaus prigimtės. Rezultatai pateikiami 3-ojoje lentelėje.

3-oji lentelė

Medžiaga	Prizmės atspaudos įstrižainė		Kietumas, HV	
	be dangos	su karbonitridine danga	be dangos	su karbonitridine danga
Nerūdijantis plienas	18,5±0,2	7,2±0,2 7,5±0,2	270,9	1810,9 1648,3
Sidabro lydmetalis	25,0±0,2	7,3±0,2	148,35	1739,89
Sitalas	9,1±0,2	7,2±0,2	1119,79	1810,9

Tyrimai parodė, kad apsauginės metalo keraminės dangos, gautos pagal išradimą, pasižymi mechaniniu atsparumu, parametrai atitinka nustatytus reikalavimus.

Karbonitrido dangų pagal išradimą tikrinant chemines ir fizines savybes buvo tikrintos Puslaidininkų fizikos institute 1996 m. kovo 28 d. gauti tokie analizės rezultatai. Matavimams buvo pateikta 20 nerūdijančio plieno plokštelių ir gilzių, padengtų karbonitrido danga. Iš 20 pavyzdžių atsitiktinai paimti du - plokštelė ir gilzė. Panaudojus elektroninį spektrometrą XSAM 800 išmatuota karbonitrido dangų cheminė sudėtis. Plokštelės ir gilzės dangose atitinkamai rasti šie elementai, sv. %:

- titanas (Ti) - 27,1 ir 31,8;
- azotas (N) - 6,7 ir 7,3;
- anglis (C) - 52,3 ir 46,3;
- deguonis (O) - 13,9 ir 14,6;

Analizės rezultatai parodė, kad apsauginės metalo keraminės dangos gamybos būdas pagal išradimą leidžia gauti titano keramiką Ti-O, kuri pagerina dangos atsparumą trinčiai maždaug 2 kartus, kas labai svarbu ypač ortopedinėje stomatologijoje.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Gaminių padengimo apsaugine metalo keramine danga būdas, kai dangą formuoja vakuume jono-plazminiu būdu, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad gaminį padengia titano sluoksniu, ant kurio, tiekiant reakcijos dujas, formuoja titano karbido sluoksnį, o po to, tiekiant reakcijos dujas, formuoja titano karbonitrido ir titano keramikos homogenišką mišinio sluoksnį arba titano nitrido ir titano keramikos homogenišką mišinio sluoksnį.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad titano karbido sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias anglies.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad titano karbonitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies.

4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad titano nitrido ir titano keramikos mišinio sluoksnį formuoja tiekiant reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies.

5. Būdas pagal 3 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į padengimo zoną tiekia reakcijos dujas, turinčias azoto, anglies ir deguonies, kurių sudėtis, %:

azoto 50 - 80

anglies 10 - 25

deguonies 10 - 25.

6. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad į padengimo zoną tiekia reakcijos dujas, turinčias azoto ir deguonies, kurių sudėtis, % :

azoto 50 - 80

deguonies 20 - 50.