



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẢNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11) 
1-0022081

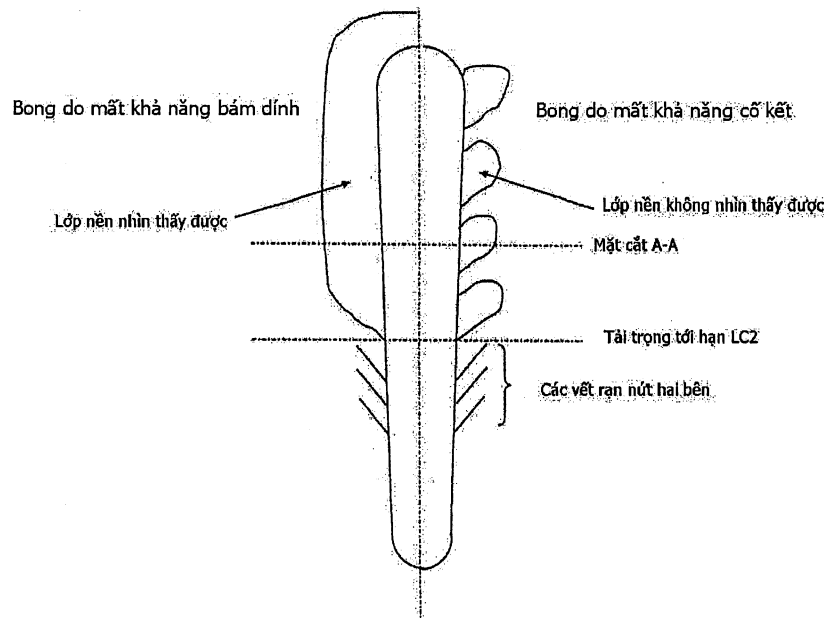
(51)⁷ **C23C 28/04, 14/02, 14/06**

(13) **B**

-
- (21) 1-2013-03989 (22) 16.05.2012
(86) PCT/FR2012/051109 16.05.2012 (87) WO2012/156647 22.11.2012
(30) 1154388 19.05.2011 FR
(45) 25.11.2019 380 (43) 25.04.2014 313
(73) H.E.F. (FR)
Rue Benoit Fourneyron, F-42160 Andrezieux Boutheon, France
(72) HEAU Christophe (FR), BOMBILLON Laurent (FR), MAURIN-PERRIER Philippe (FR)
(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)
-

(54) **CHI TIẾT KIM LOẠI ĐƯỢC PHỦ CACBON DẠNG KIM CƯƠNG (DLC) VÀ PHƯƠNG PHÁP PHỦ DLC LÊN CHI TIẾT NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến chi tiết kim loại được phủ cacbon dạng kim cương (diamond like carbon, DLC) và phương pháp phủ DLC lên chi tiết kim loại này. Chi tiết kim loại này bao gồm lớp có gradient thành phần vonfram cacbua - cacbon (WC-C), không có lớp phủ lót chứa kim loại và lớp cấy ion, và có lớp bề mặt DLC, trong đó chi tiết kim loại này có đặc tính cố kết trong các thử nghiệm cào xước.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến lớp phủ cacbon dạng kim cương (diamond like carbon, DLC), đặc biệt là lớp phủ DLC dùng cho các chi tiết chịu ma sát.

Giải pháp theo sáng chế đặc biệt có lợi trong việc giảm hệ số ma sát của, ví dụ, thanh truyền, trục cam, cán xupap, xy lanh, xec măng, v.v., và tổng quát hơn là trong tất cả các trường hợp chịu ma sát do tải trọng gây ra. Để giảm ma sát này, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này đã biết đến hoặc đề xuất các chi tiết được phủ DLC.

Sáng chế cũng có thể được áp dụng khi cần tạo ra màu đen cho bề mặt vốn được tạo ra bằng lớp phủ này mà không cần giảm ma sát.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Nói chung, người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này cũng đã biết rằng khả năng bám dính thấp của màng DLC trên các bộ phận có thể thực sự gây ra vấn đề trong một số ứng dụng nhất định. Một giải pháp kỹ thuật để cải thiện khả năng bám dính là sử dụng lớp bám dính chứa kim loại, ví dụ silic hoặc crom. Các giải pháp kỹ thuật khác nhau cũng đã được đề xuất.

Ví dụ, WO2011/018252 mô tả chi tiết chịu ma sát có lớp phủ bao gồm lớp bám dính, lớp phủ DLC chứa kim loại và lớp phủ DLC không chứa kim loại. Lớp bám dính thường là lớp phủ crom có độ dày tối đa là 1µm, còn lớp phủ DLC chứa kim loại thường được làm từ vonfram cacbua (tungsten carbide (WC)). Tỷ số độ dày giữa các lớp và các lớp phủ khác nhau bị giới hạn ở những khoảng giá trị nhất định, bởi ngoài những khoảng giá trị này, nếu độ dày lớp phủ DLC là quá nhỏ, thì tuổi thọ sử dụng của linh kiện sẽ bị giảm, còn nếu độ dày lớp phủ DLC là quá lớn, thì linh kiện sẽ bị mòn sớm kèm theo nguy cơ bong tróc.

WO0179585 đề cập đến kết cấu đa lớp có lớp bám dính, lớp chuyển tiếp và lớp cacbon dạng kim cương. Lớp bám dính chứa nguyên tố thuộc phân nhóm 4, 5 hoặc 6 và silic, còn lớp chuyển tiếp thì chứa cacbon và ít nhất một nguyên tố thuộc phân nhóm

4, 5 hoặc 6 và silic. Lớp ngoài được tạo ra chủ yếu từ cacbon dạng kim cương. Kết cấu này có độ cứng nhỏ nhất là 15 GPa và độ bám dính nhỏ nhất là HF3.

Nói chung, có hiện tượng tách lớp màng DLC ra khỏi lớp phủ lót do ứng suất nội tại của màng DLC, và hiện tượng tách lớp này gia tăng nếu màng này càng dày. Cũng dễ dàng nhận thấy rằng, lớp phủ lót bám dính này được tạo ra trong một bước riêng, và điều này làm tăng chi phí của phương pháp theo giải pháp đã biết và làm cho phương pháp này trở nên phức tạp hơn.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế nhằm khắc phục các nhược điểm nêu trên theo cách đơn giản, tin cậy và hiệu quả.

Vấn đề nêu trên được sáng chế giải quyết bằng cách tạo ra các màng DLC có khả năng bám dính cải thiện mà không cần sử dụng lớp phủ lót bám dính chứa kim loại (ví dụ, silic hoặc crom) dựa trên nguyên lý của giải pháp kỹ thuật đã biết.

Để giải quyết vấn đề nêu trên, chi tiết kim loại bao gồm lớp có gradient thành phần vonfram cacbua - cacbon (tungsten carbide-carbon (WC-C)), không có lớp phủ lót chứa kim loại, và lớp bề mặt DLC, chi tiết kim loại này thể hiện đặc tính cố kết trong các thử nghiệm cào xước, đã được tạo ra và hoàn thiện.

Vấn đề nêu trên được giải quyết một cách thuận lợi bằng phương pháp bao gồm các bước:

- ăn mòn chi tiết kim loại bằng vi sóng,
- phủ lớp có gradient thành phần WC-C lên chi tiết này, và
- phủ lớp phủ DLC lên trên lớp WC-C bằng plasma vi sóng.

Kỹ thuật ăn mòn bằng vi sóng cho phép ăn mòn hiệu quả hơn (mà không phụ thuộc vào hình dạng của chi tiết cần xử lý) so với kỹ thuật ăn mòn bằng điôt bằng cách điều chỉnh luồng ion. Cũng có thể ăn mòn các bộ phận ở nhiệt độ tối thấp mà không làm hỏng chúng. Cũng có thể nhận thấy rằng kỹ thuật phủ DLC bằng vi sóng cho phép giảm thời gian phủ khoảng 50% so với kỹ thuật phủ DLC thông thường.

Tốt hơn nếu plasma argon được tạo ra để cho phép ăn mòn trong khoảng áp suất từ 0,05 đến 0,5 Pa.

Theo một khía cạnh khác, lớp có gradient thành phần WC-C được tạo ra bằng kỹ thuật lắng phủ hơi vật lý (physical vapor deposition, PVD) manhetron. Đầu tiên, lớp WC tinh khiết thứ nhất được tạo ra, sau đó lớp này được xử lý tăng dần bằng khí hydrocacbon, chẳng hạn C_2H_2 , cuối cùng là lớp WC-C được tạo ra. Độ dày của lớp có gradient thành phần WC-C nằm trong khoảng từ 0,3 đến 10 μm , và thường là 0,8 μm đối với hầu hết các ứng dụng, ngoài các ứng dụng yêu cầu độ dày lớn hơn, chẳng hạn đối với xec măng.

Theo một khía cạnh khác, lớp phủ DLC có độ dày nằm trong khoảng từ 1 đến 20 μm .

Sáng chế còn đề xuất chi tiết chịu ma sát có lớp phủ DLC được phủ lên lớp có gradient thành phần WC-C của chi tiết đã được ăn mòn bằng vi sóng.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dưới đây dựa vào các hình vẽ kèm theo, trong đó:

Fig.1 là hình vẽ thể hiện biên dạng nứt gãy của lớp phủ, thu được bằng thử nghiệm cào xước.

Fig.2 là hình vẽ thể hiện mặt cắt theo đường A-A trên Fig.1 trong trường hợp bong do mất khả năng bám dính.

Fig.3 là hình vẽ thể hiện mặt cắt theo đường A-A trên Fig.1 trong trường hợp bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ.

Fig.4 là hình vẽ thể hiện mặt cắt theo đường A-A trên Fig.1 trong trường hợp bong do mất khả năng bám dính/bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ.

Mô tả chi tiết sáng chế

Giải pháp kỹ thuật đã biết mô tả các lớp phủ DLC bao gồm, trong mọi trường hợp, lớp phủ lót bám dính được làm từ, ví dụ, Cr tinh khiết, sau đó là lớp dựa trên vonfram cacbua mà trong đó hàm lượng cacbon được tăng dần cho đến khi thu được lớp DLC pha lẫn vonfram nhằm mục đích đảm bảo khả năng bám dính của lớp DLC đã được lắng phủ phủ vốn không bị pha lẫn với kim loại.

Theo sáng chế, các thử nghiệm đã được thực hiện để so sánh các kết quả thu được bằng cách tạo ra các lớp phủ DLC có một hoặc nhiều lớp phủ lót bám dính và lớp phủ DLC không sử dụng lớp bám dính theo các khía cạnh của sáng chế.

Các vật liệu được lắng phủ phủ trên các lớp nền chứa kim loại mà đã được ăn mòn bằng ion trước đó để loại bỏ oxit bất kì trên bề mặt, để cải thiện khả năng bám dính của lớp phủ. Các kỹ thuật ăn mòn bằng ion khác nhau đã được người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này biết đến, chủ yếu là kỹ thuật ăn mòn bằng điốt, kỹ thuật ăn mòn trong triôt bằng plasma và kỹ thuật ăn mòn bằng vi sóng ECR (electron cyclotron resonance - cộng hưởng cyclotron điện từ).

Kỹ thuật ăn mòn bằng điốt bao gồm bước cung cấp điện áp âm khoảng vài trăm vôn (<-500V) vào các lớp nền trong môi trường argon với áp suất từ 1 đến 10 Pa. Với các điều kiện này sẽ xảy ra sự phóng điện phát sáng xung quanh các bộ phận, và các ion argon dương trong plasma sẽ bắn phá bề mặt của lớp nền, nhờ đó cho phép phún xạ bề mặt và loại bỏ oxit.

Nhờ sử dụng công nghệ plasma trong triôt, mật độ plasma argon đậm đặc với áp suất thấp hơn (0,1 đến 1 Pa) sẽ được tạo ra nhờ bộ khuếch đại plasma. Các ion argon dương được tăng tốc bằng cách cấp thêm áp âm cho lớp nền, và chúng sẽ ăn mòn bề mặt. Với phương pháp này, điện áp âm phải nằm trong khoảng -250 V đến -500 V để đạt được hiệu quả ăn mòn tối đa.

Kỹ thuật ăn mòn bằng vi sóng ECR cho phép tạo ra plasma argon trong khoảng áp suất từ 0,05 đến 0,5 Pa. Các bộ phận sẽ được cấp thêm áp với điện áp âm tối ưu từ -50 V đến -250 V.

Mỗi trong số các công nghệ ăn mòn này đều đã được sử dụng cho các thử nghiệm. Sau khi ăn mòn, lớp phủ lót bám dính crom tinh khiết được tạo ra trên một số mẫu thử bằng phương pháp phún xạ catôt manhetron để thu được lớp crom với độ dày khoảng 0,1 đến 0,2 μm . Sau đó, vonfram cacbua được lắng phủ phủ trên tất cả các mẫu thử bằng phương pháp phún xạ catôt manhetron, và việc tăng dần tốc độ chảy của luồng hydrocacbon sẽ cho phép làm giàu lớp lắng cacbon tới nồng độ nguyên tử hơn 50% để cung cấp khả năng bám dính cho lớp phủ DLC cuối cùng. Lớp chứa vonfram có độ dày khoảng 0,5 μm và lớp DLC dày khoảng 2 μm , ngoài các ví dụ 9 và 10 mà trong đó độ dày của lớp chứa vonfram được tăng lên đến 1,5 μm .

Bảng sau đây tóm lược các điều kiện thử nghiệm.

Công nghệ ăn mòn	Có lớp bám dính Cr hay không
Điôt	Có
Điôt	Không
Triôt	Có
Triôt	Không
ECR	Có
ECR	Không

Tất cả các lớp phủ được nhận biết dựa vào khả năng bám dính của chúng. Thử nghiệm cào xước đã được sử dụng. Cần lưu ý rằng phương pháp này bao gồm bước làm xước bề mặt của vật liệu được lắng phủ bằng kim cương, tương tự như ở phương pháp thử lõm HRC (Hardness test of Rockwell C - thử độ cứng Rockwell C). Tải trọng tăng dần được tác động lên mẫu thử trong khi mẫu thử được di chuyển tịnh tiến với tốc độ không đổi bên dưới kim cương. Điều này cho phép thu được vết xước với tải trọng tăng dần (Fig.1), dựa trên đó có thể xác định được lực gây bong (tải trọng tới hạn) cũng như kiểu bong. Kiểu bong cho biết vị trí của chỗ đứt gãy trong lớp phủ. Có hai loại bong chủ yếu là:

- Bong do mất khả năng bám dính (Fig.2)
- Bong do mất khả năng cố kết (Fig.3)

Kiểu bong hỗn hợp bao gồm cả dạng bong do mất khả năng bám dính lẫn dạng bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ, và được gọi là bong do mất khả năng cố kết/bám dính của lớp phủ (Fig.4).

Sự bong do mất khả năng bám dính tương ứng với sự lan rộng các vết nứt trên một mặt tiếp giáp, do đó song song với bề mặt của chi tiết, còn sự bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ thì lây lan qua lớp phủ với góc xiên so với các mặt tiếp giáp. Sự bong do mất khả năng bám dính cho thấy sự thiếu khả năng bám dính của lớp phủ. Sự bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ xảy ra khi ứng suất vượt quá giới hạn gãy (độ bền cơ học) của các vật liệu cấu thành lớp phủ.

Với trường hợp bong trên bề mặt tiếp giáp của lớp phủ thì tải trọng tới hạn sẽ cho biết lực bám dính.

Với trường hợp bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ thì sẽ biết được độ bền của lớp phủ chứ không phải khả năng bám dính của nó. Tải trọng tới hạn không chỉ cho biết đặc điểm của vật liệu được lắng phủ mà nó còn cho biết độ dày của nó và độ cứng của lớp nền.

Phương pháp thứ hai đã được sử dụng để đánh giá khả năng bám dính. Phương pháp này bao gồm bước ấn lõm vật liệu được lắng phủ nhờ sử dụng đầu đo kim cương Vickers dưới tải trọng là 2 kg.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Bảng sau đây tóm tắt một loạt thử nghiệm bao gồm các kết quả thử nghiệm cào xước thu được trên các lớp nền được làm từ thép công cụ (có độ cứng 64 HRC) với tổng độ dày được lắng phủ là 2,5 μm mà không có lớp phủ crom dưới, và tổng độ dày được lắng phủ là 2,7 μm với lớp phủ crom dưới, và tổng độ dày là 3,5 μm với trường hợp các ví dụ 9 và 10. Các ví dụ 11 và 12 được thực hiện với tải trọng lớn, cho thấy khả năng chống lỗi của giải pháp theo sáng chế. Ví dụ 11 bao gồm lớp vonfram dày 4 μm mà trên đó lớp DLC dày 8 μm đã được lắng phủ. Với ví dụ 12, độ dày của lớp vonfram được tăng đến 9,7 μm và độ dày của lớp bề mặt DLC được tăng đến 19,2 μm .

Ví dụ	Công nghệ ăn mòn	Có lớp bám dính Cr hay không	Áp suất ăn mòn (Pa)	Tải trọng tới hạn (N)	Các bề mặt	Lực làm lõm bằng đầu kim cương Vickers với tải trọng 2 kg (20 N)
1.	Điôt	Có	2	32	C	NTR
2.	Điôt	Không	2	6	A	NTR
3.	Triôt	Có	0,6	33	C	NTR
4.	Triôt	Không	0,6	8	A	NTR
5.	Triôt	Không	0,4	18	CA	NTR
6.	ECR	Có	0,5	32	C	NTR

7.	ECR	Không	0,5	18	CA	NTR
8.	ECR	Không	0,3	31	C	NTR
9.	ECR	Không	0,3	36	C	NTR
10.	ECR	Không	0,3	35	C	NTR
11.	ECR	Không	0,3	44	C	NTR
12.	ECR	Không	0,3	55	C	NTR

C = Liên kết trong kết cấu

A = Liên kết trên mặt tiếp giáp

CA = Liên kết trong kết cấu/trên mặt tiếp giáp

NTR = Không bong tróc vật liệu được lắng phủ

Bảng trên đây cho thấy rằng, với kỹ thuật ăn mòn bằng điôt và theo nguyên lý của giải pháp kỹ thuật đã biết, thì lớp phủ crom dưới sẽ cho phép thu được khả năng bám dính tốt (ví dụ 1), và nếu không có lớp phủ crom dưới thì sẽ xảy ra lỗi tại mặt tiếp giáp giữa lớp WC và lớp thép (ví dụ 2).

Việc sử dụng công nghệ ăn mòn bằng triôt sẽ dẫn đến sự thay đổi tính chất của vật liệu được lắng phủ khi nó bị làm xước mà không có lớp phủ crom dưới (các ví dụ 4 và 5). Tải trọng tới hạn được tăng lên so với kỹ thuật ăn mòn bằng điôt (ví dụ 2), và kiểu bong cũng thay đổi (các ví dụ 4 và 5).

Các kiểu bong quan sát được cho thấy kiểu bong trung gian.

Theo sáng chế, việc sử dụng công nghệ ăn mòn bằng vi sóng ECR cho phép thu được các đặc điểm cơ học gần giống với theo giải pháp kỹ thuật đã biết mà không có lớp phủ crom dưới (ví dụ 8). Lưu ý rằng, với công nghệ ăn mòn bằng triôt, thì việc giảm áp suất sẽ cải thiện khả năng chống xước (các ví dụ 7 và 8).

Các ví dụ 9 và 10 cho thấy khả năng chống bong do mất khả năng cố kết của lớp phủ được tăng lên nhờ độ dày của lớp phủ lót chứa vonfram, như được biểu thị bằng các giá trị tải trọng tới hạn. Ở hai ví dụ này, độ dày của lớp vonfram cacbua và lớp chuyển tiếp là 1,5 μm . Cụ thể hơn, ở ví dụ 9, độ dày lớp vonfram cacbua được tăng đến 1 μm , còn độ dày tương ứng với lớp chuyển tiếp nồng độ cacbon là 0,5 μm . Ở ví dụ 10, độ dày lớp vonfram cacbua là 0,2 μm , còn lớp chuyển tiếp nồng độ cacbon được tăng đến 1,3 μm .

Các ví dụ 11 và 12 cho thấy khả năng chống lồi của giải pháp theo sáng chế. Đã biết rằng việc tăng độ dày của các lớp cứng và mỏng vốn được lắng phủ trong chân không sẽ làm tăng các ứng suất nén bên trong của chúng. Tuy nhiên, tính chất bám dính vẫn được duy trì trong thử nghiệm xước, và việc tăng độ dày của lớp vonfram sẽ cho phép tăng tải trọng tới hạn.

Các kết quả thu được cho thấy sự cải thiện về khả năng bám dính của các lớp được tạo ra mà không có lớp phủ crom dưới khi áp suất ăn mòn được giảm, tùy theo công nghệ ăn mòn. Lượng giảm áp suất trong quá trình ăn mòn thì phụ thuộc vào công nghệ ăn mòn thực tế được sử dụng. Công nghệ ăn mòn bằng điôt thường không thể tạo ra áp suất plasma thấp bằng 0,5 Pa.

Do đó, theo sáng chế, việc sử dụng công nghệ ăn mòn phù hợp sẽ cho phép giảm áp suất argon và tạo ra được lớp bám dính kiểu DLC mà không cần lớp phủ crom dưới - đây là một ưu điểm so các giải pháp kỹ thuật trước đây mà người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực kỹ thuật này dễ dàng nhận thấy.

Hiệu quả của sáng chế

Phương pháp theo sáng chế có các ưu điểm sau:

Bên cạnh việc đơn giản hoá các trang thiết bị cần thiết và giảm bớt các chi phí của các trang thiết bị đó, thì việc loại bỏ lớp phủ lót bám dính cũng loại bỏ được một mặt tiếp giáp, do đó cải thiện được độ tin cậy và khả năng chống lồi của lớp phủ.

Như các thử nghiệm nghiệm đã cho thấy, rõ ràng là lớp phủ crom dưới có thể khắc phục các nhược điểm của một số kiểu ăn mòn, ngược lại so với lớp vonfram cacbua vốn yêu cầu kiểu ăn mòn hiệu quả hơn, để có thể đạt được các tính chất như vật liệu được lắng phủ với lớp phủ crom dưới, xét về mặt khả năng bám dính.

Ngoài ra, việc sử dụng đầu làm lõm Vickers với tải trọng 2 kg cũng không cho thấy sự khác biệt nào về khả năng bám dính giữa các loại vật liệu được lắng phủ khác nhau. Mặc dù tải trọng được tác động là 2 kg (20 N), nhưng lượng biến dạng gây ra bởi đầu kim cương Vickers là chưa đủ để làm bong các vật liệu được lắng phủ, như được thể hiện ở ví dụ 2, cho dù khả năng bám dính đã được chứng minh là chưa đủ theo thử nghiệm cào xước.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chi tiết kim loại bao gồm lớp có gradient thành phần vonfram cacbua - cacbon (WC-C), không có lớp bên dưới chứa kim loại và không có lớp cấy ion, và có lớp bề mặt cacbon dạng kim cương (diamond like carbon, DLC), khác biệt ở chỗ, chi tiết kim loại này có đặc tính cố kết trong các thử nghiệm cào xước.
2. Chi tiết theo điểm 1, trong đó chi tiết này có lớp phủ DLC được phủ lên lớp có gradient thành phần WC-C của chi tiết được ăn mòn đã được làm sạch bằng vi sóng.
3. Phương pháp phủ DLC lên chi tiết kim loại, khác biệt ở chỗ, phương pháp này bao gồm các bước:
 - làm sạch chi tiết kim loại bằng vi sóng,
 - phủ lớp có gradient thành phần WC-C lên chi tiết này, và
 - phủ lớp phủ DLC lên trên lớp WC-C bằng plasma vi sóng.
4. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, plasma argon được tạo ra để làm sạch ở áp suất nằm trong khoảng từ 0,05Pa đến 0,5Pa.
5. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, lớp có gradient thành phần WC-C được tạo ra bằng kỹ thuật lắng phủ hơi vật lý (physical vapour deposition, PVD) manhetron.
6. Phương pháp theo điểm 5, khác biệt ở chỗ, lớp WC tinh khiết thứ nhất được tạo ra đầu tiên, sau đó lớp này được xử lý tăng dần bằng khí hydrocacbon, cuối cùng là lớp WC-C được tạo ra.
7. Phương pháp theo điểm 5 hoặc 6, khác biệt ở chỗ, độ dày của lớp có gradient thành phần WC-C nằm trong khoảng từ 0,3 μ m đến 10 μ m, và tốt hơn là bằng 0,8 μ m.
8. Phương pháp theo điểm 3, khác biệt ở chỗ, lớp phủ DLC có độ dày nằm trong khoảng từ 1 μ m đến 20 μ m.

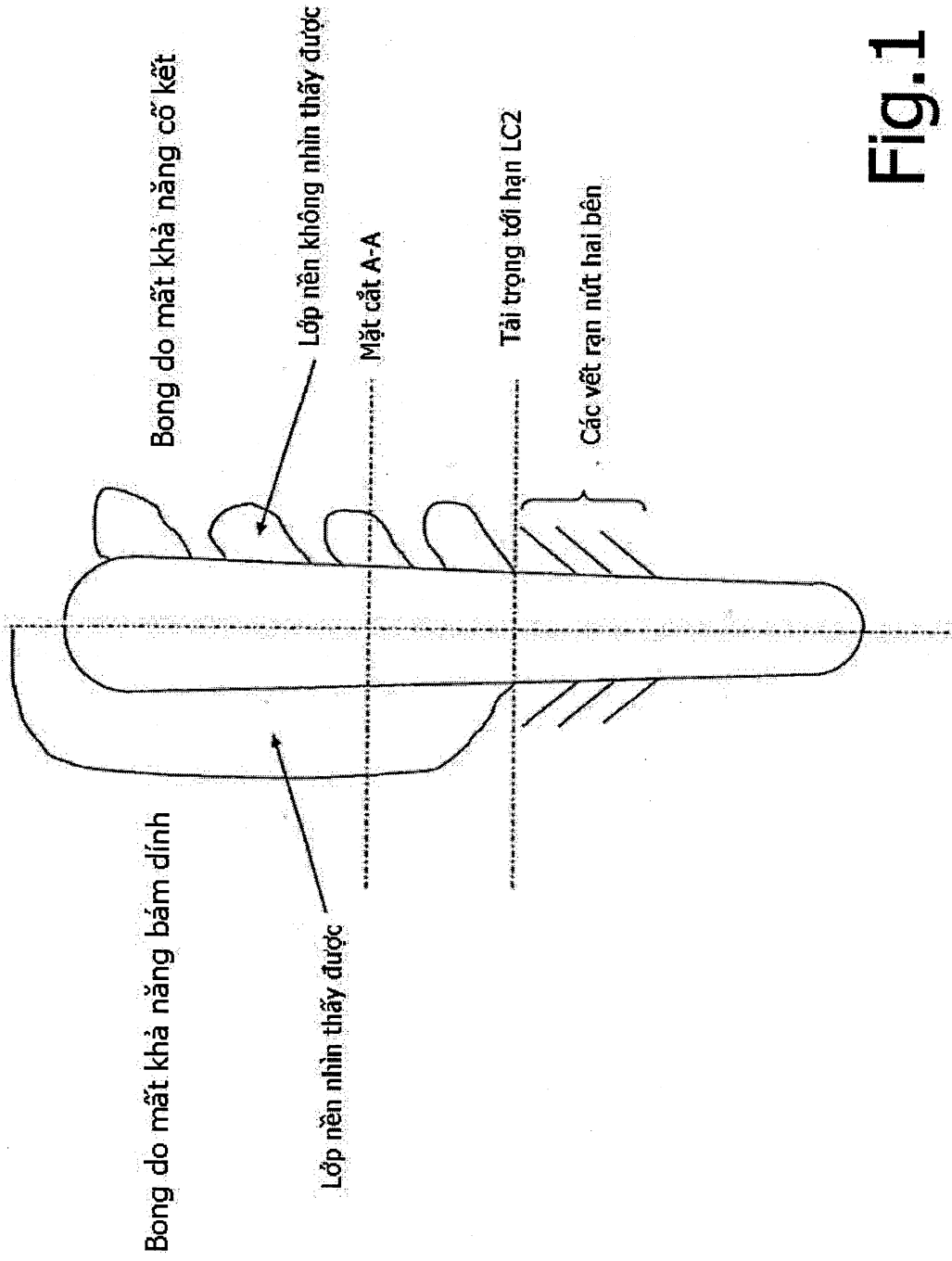


Fig.1

Mặt cắt A-A: Bong do mất khả năng bám dính

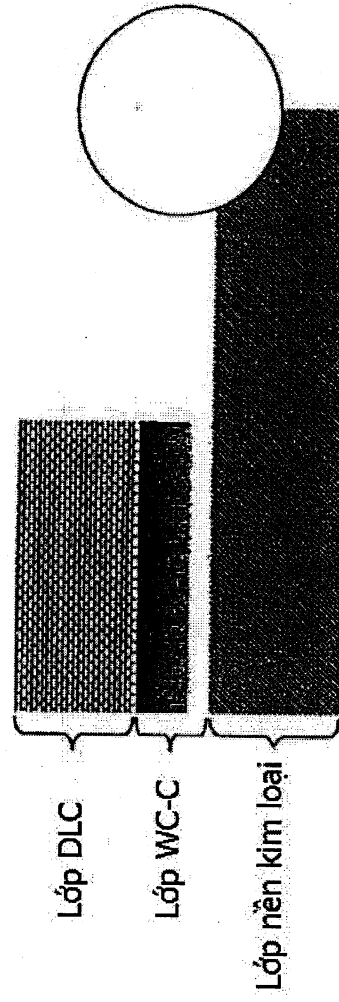


Fig.2

Mặt cắt A-A: Bong do mất khả năng cố kết

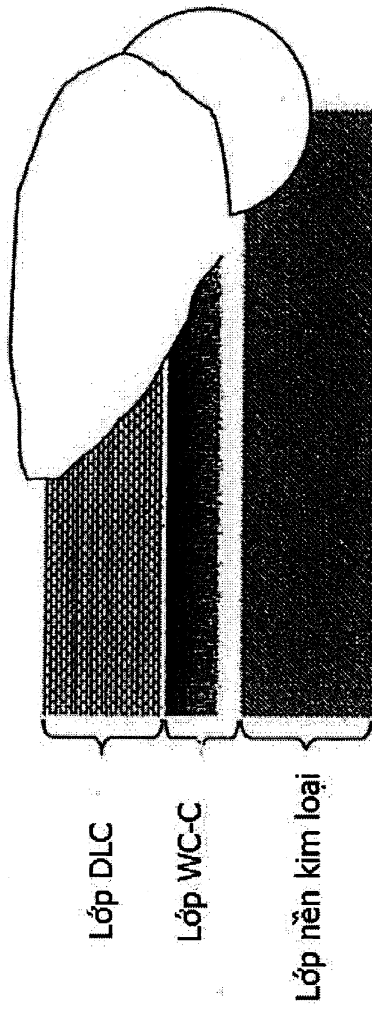


Fig.3

Mặt cắt A-A: Bong do mất khả năng bám dính/cố kết

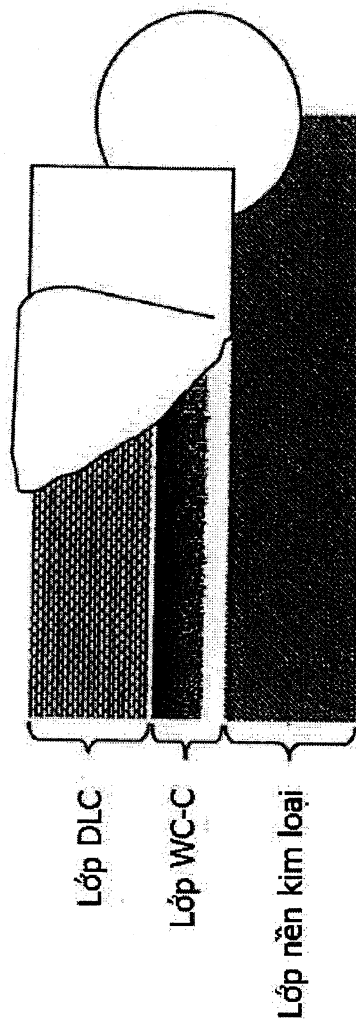


Fig.4