

Еднослойни PVD покрития от TiN върху стомана 9XC, отложени при ниски температури без йонно почистване

Ваня Захариева, Руско Шишков, Иван Дерменджиев

Multilayer TiN coatings have been deposited on 9CrSi steel in a vacuum furnace by magnetron sputtering. The process has been carried out at substrate temperature of 100°C in a gaze atmosphere of Ar+N₂. The steel substrates have been used as referent samples during TiN coatings' deposition on substrates of Mg-Al alloy. The microstructure, chemical composition, thickness, adhesion and microhardness of the coatings have been studied by cross-section metallographic analyze, scratch-, hardness- and GDOES-tests. It is interesting of scientific and practical point of view the possibility to obtain high quality coatings at low temperature without an ion cleaning of the substrates to be studied.

Key words: PVD coatings, adhesion, hardness, deposition temperature, GDOES

ВЪВЕДЕНИЕ

Вакуумните еднослойни и многослойни нитридни, карбидни и карбонитридни покрития на титанова основа от вида TiAlCN, TiCrAlN, TiAlC и др. са широко прилагани за подобряване функционалните характеристики на материалите като повишават тяхната износуустойчивост и твърдост. Наложилите се в световната практика условия на получаване и по-специално температурата на подложката се движи най-често в границите 350 – 550°C. Тази температура, както и прилагането на предварително йонно почистване могат да предизвикат прегряване на подложката и особено на повърхностния слой или отделни части от изделието в недопустими граници за някои видове стомани [3, 5].

В тази връзка представлява интерес да се проверят възможностите за нанасяне на покритията с достатъчно добра връзка с подложката и служебни свойства при температури под 200°C без предварително йонно почистване. При това предвид акцента върху връзката между покритието и подложката не е необходимо да се нансят многослойни покрития.

Изясняването на този въпрос би определило доколко е възможно нанасянето на защитно-декоративни покрития и върху нетоплоустойчиви стомани и особено за случаи на сложни и прецизни изделия.

Предвид горното *целта на настоящата работа е: изследване възможността за получаване на еднослойно TiN покритие, магнетронно отложено върху стомана 9XC без допълнително нагряване и почистване в тлеещ разряд на подложката.*

Методика на експеримента:

Параметрите на режимите са посочени в таблица 1. Образците са шлифовани, полирани и обезмаслявани преди зареждане във вакуумната камера. Нанасянето на покритията е извършено без нагряване на подложките и почистване в тлеещ разряд. Параметрите на режимите са близки, като е променено само натичаното количество на реакционния газ. Температурите посочени в таблицата са достигнати вследствие йонната бомбардировка в процеса на отлагане на покритието. Разпръсвана е мишена от техническа сплав на титана BT3 – 1: Ti – 89.5288%; Al – 5.7718%; Cr – 1.4205%; Mo – 2.0416% Fe – 0.3827%; Si – 0.28%, върху подложки от стомана 9XC: C -0.85±0.95%; Mn- 0.30±0.60%; Si-1.20±1.60%; Cr- 0.95±1.25%. Покритията са получени при разстояние мишена-подложка 75 mm. В таблицата и по-нататък в текста те са означени условно с Г3 /горно ниво – режим 3/ и Г4 /горно ниво – режим 4/ [3]. Подробно параметрите на режимите са описани в предишни публикации свързани с експеримента [7].

Режими на отлагане на TiN покритие

Таблица 1

Режи м №	Рнач. [mbar]	Рраб. [mbar]	U [V]	I [A]	G _{Ar} [sccm]	G _{N2} [sccm]	T ° [C]	ВРЕМЕ [min]
Г3	7.2x10 ⁻³	7.0x10 ⁻³	319	4.1	14	3	90±10	64
Г4	9.3x10 ⁻³	9.1x10 ⁻³	340±370	4±5.2	14	7	110±10	80

Забележка:

*За всички режими потенциалът на подложката (U_p) е плаващ (-).

Методика на изследванията:

Микроструктурният анализ е направен на микроскоп “EpiType – 2” и чрез Ball – wear метод, а микроснимките на образците са направени със цифрова фотокамера „Optix cam”.

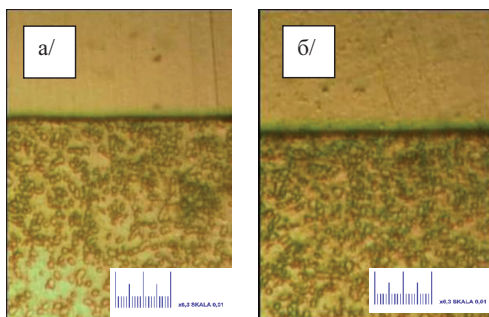
Химичният състав, разпределението на елементите по дълбочина и степента на “дифузионно” взаимодействие подложка-кондензат са определени чрез GDOES-анализ.

Определянето на микротвърдостта е извършено със специализиран микротвърдомер-нанотестер с компютърно управление, FISCHERSCOPE® H100.

Адхезионната и кохезионна якости на покритията са определени с помощта на специализиран уред CSEM-REVETEST®.

Микроструктура в напречен шлиф

Напречните шлифове на покритията и за двата режима /Г3 и Г4/ показват наличието на TiN слоеве според режимите на отлагане (фиг. 1–a/, - б/).



Фиг. 1. Напречен шлиф на образци а/ - Г3 -; б/ - Г4

Поради малката дебелина на покритията и при използваните увеличения /x 500/, видно е че няма пукнатини и отслоявания и покритията са се запазили след обработката на шлифовете.

Допълнителна информация относно структурата им и процесите, които протичат на границата покритие-подложка дават резултатите от калотест и GDOES анализи.

Калотест

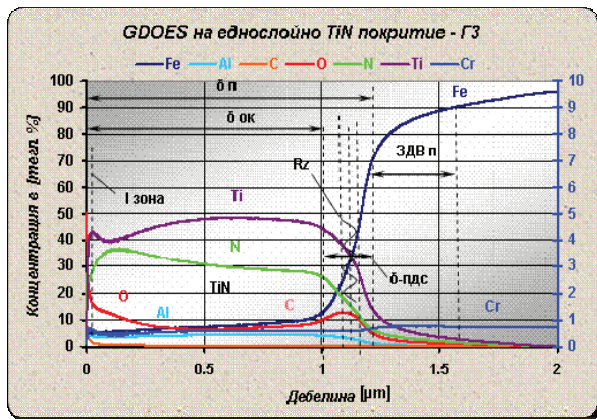
По принцип с калотест се изследва основно дебелина на тънки покрития или слоеве. Получаващият се кратер на износването представлява по същество кос шлиф с променящ се ъгъл от центъра към периферията на отпечатъка. Изследването му дава възможност да се получи повече информация за преходната зона между покритието и подложката.

Калотест-отпечатъците на покрития от TiN са изследвани в непроявено и проявено състояние.

Резултатите показват, че независимо от ниската температура на получаване покритията не са се разрушили дори и след тази своеобразна механична обработка. Не се наблюдават отслоявания дори и по направление на следите оставени от абразивния прах който се използва при провеждане на теста.

Послоен химичен GDOES анализ

Послойният химичен анализ позволяват в покритието да бъдат очертани следните зони: **Първа зона** най-външния слой на покритието (на самата



Фиг. 2. Послоен химичен анализ на еднослойно TiN покритие получено при времетраене на процеса на отлагане 64 min / $G_{N2} - 3$ [sccm].

къято са разтворени Fe, Cr и C от подложката и преходна между тях зона, която при по-високи температури е ясно изразена и се означава **преходен дифузионен слой**. Върху формирането на отделните зони в покритието и дифузионното му взаимодействие с подложката освен обемната температура от голямо значение са и потенциалът на подложката, прегряването на повърхностния слой и по-специално зоната на преход покритие-подложка и много други фактори и особено времето на металация т.е. времето за взаимодействие между подложката и кондензата [1, 3, 6].

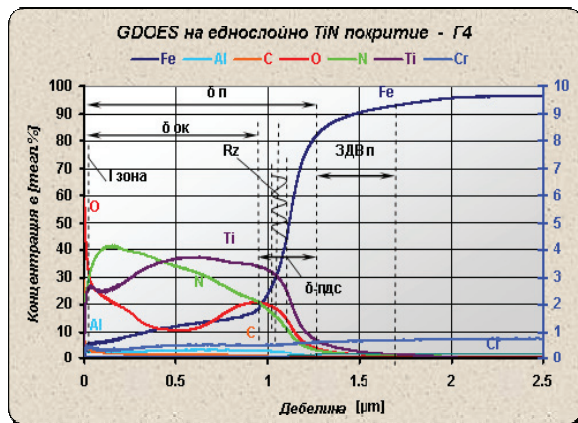
Получените резултати позволяват да бъде направен следния коментар:

- Въпреки краткото време на процеса и ниската температура съдейки по наклона на линиите на химичните елементи, дифузионно взаимодействие между подложката и кондензата явно има. Картината е аналогична на тази от GDOES анализи на двуслойни покрития, отложени върху същата стомана, но след педварително почистване в тлеещ разряд и температура на режимите от 500°C.
- Разликата във времената на отлагане като фактор при режим Г4 е оказало влияние върху ширината на ПДС /от 0.25 μm за Г3 (фиг.2) до 0.4 μm за Г4/ (фиг.3) - както и върху дифузионното преразпределение на елементите в покритието и в подложката.

покритието (на самата повърхност) показваща взаимодействието му с остатъчната атмосфера във вакуумната камера след спиране на магнетрона. **Същинска част** - където се наблюдават TiN-те слоеве, според режима на отлагане. **Зона** на връзката между кондензата и подложката с диференцирани няколко подзони - **зона на дифузионно влияние в подложката** (ЗДВп), показваща дълбочината на преразпределението на елементите от кондензата в подложката и **зона на дифузионно влияние в кондензата** (ЗДВк) в

➤ Максимумът на линията на кислорода около границата ПДС, както и присъствието му по цялата дебелина на покритието /особено при режим Г4/ се дължи на отсъствието на предварително подгряване на подложките. Окислителен потенциал в камерата остава висок поради това, че графитовият нагревател не е работил и не е редуцирал количеството на кислорода в остатъчната атмосфера.

➤ Получените точни стойности за дебелината на покритието и ПДС от GDOES анализа позволяват да се определи коефициента на дифузионност K_d и типа на покритията съгласно Единния модел (ЕМ). В случая $K_d = \delta_{ПДС} / \delta_{Покр.} = 0.2 - 0.3$, като втората стойност е за образец Г4. Независимо, че параметрите на отлагане са за получаване на покрития тип кондензат, получените при конкретните условия покрития могат да бъдат отнесени към типа преходни покрития съгласно ЕМ.



Фиг. 3. Послоен химичен анализ на еднослойно TiN покритие получено при времетраене на процеса на отлагане 80 min /G₄ 7[sccm].

Твърдост

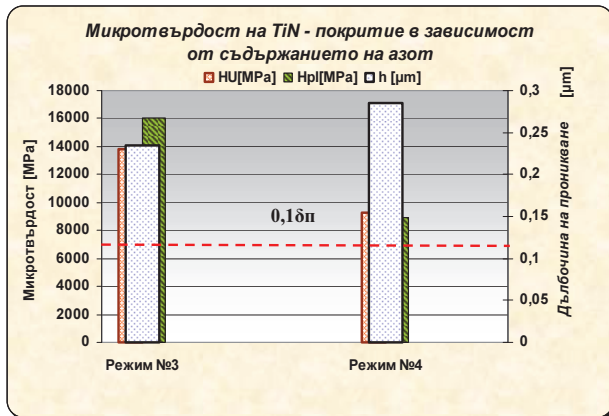
Основните изисквания при измерване на твърдостта в план на тънки покрития са:

1. Дълбочината на проникване (h) да бъде по-голяма от грапавостта на покритията (Rz) - в противен случай ще се отчете предимно пластичната твърдост.
2. Дълбочината на проникване (h) трябва да бъде по-малка от 0.1δ_п (дебелината на покритието), за да се избегне влиянието на подложката.
3. Да е спазено съотношението $h/Rz > 1$ или $Rz/h < 1/3$.

При спазване на горните изисквания върху фигура 4 е очертана границата на интервала на коректно измерване - $0.1\delta_n$ (0,1 от дебелината на цялото покритие), след която върху резултата започва да оказва влияние подложката. Резултатите от измерените универсална и пластична твърдоти имат следните особености:

Дълбочината на която прониква индентора /0,234 μm и 0,285 μm/ е по-голяма от 0,1 от дебелината на покритието при образците и от двата режима. Поради това измерените стойности на пластичната твърдост са значително по-малки от справочните стойности за твърдостта на титанов нитрид (около 20 000 – 25 000 MPa в зависимост от състава му), както и от тези получавани при други наши изследвания.

Според увеличеното съдържание на азот покритията са надстехиометрични и

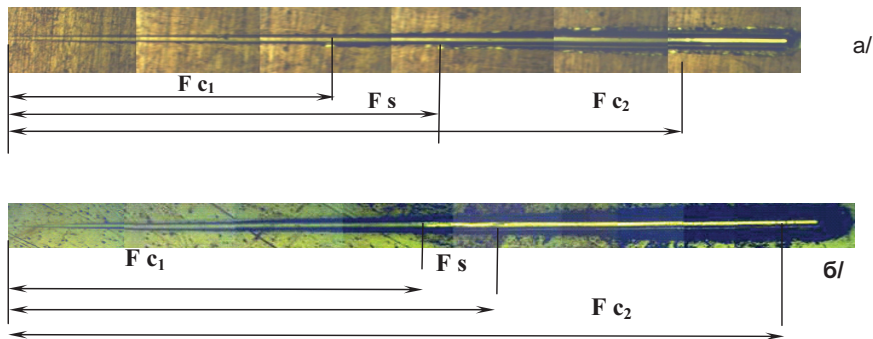


Фиг. 4. Твърдост на покритията

Явно по-продължителното времетраене на процеса е довело до по-пълно протичане на рекристализационни и релаксационни процеси в него намалили напреженията и премахнали изразената текстура, което се е отразило пряко върху твърдостта.

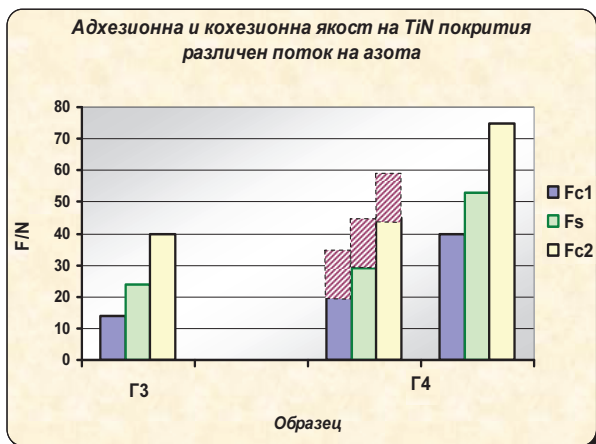
Адхезионна и кохезионна якост

Адхезионната и кохезионната якости на покритията са определени комплексно по метода на драскане „Scratch-test“ [2]. Измерени са критичните натоварвания: F_{C1} - поява на първите частични откътрвания по повърхността на покритието (показател на кохезионната якост на покритията), F_S - на частично напукване в дълбочина до границата слой/подложка (комплексен показател едновременно на адхезионната и кохезионната якост) и F_{C2} - на разрушаване (при над 50% напълно отделено от подложката покритие в основата на следата) - показател на адхезионната якост на връзката слой/подложка [3].



Фиг. 5. Следи от скрач-тест на образци: а/ Г 3; б/ Г 4 – втори опит

Покритията са изследвани с прогресивно натоварване от 10 N/mm, за двата режима (фиг. 5-а).



Фиг. 6. Адхезионна и кохезионна якости на покритията при различни натоварвания Г3 - 50 N Г4 - 100 N

Тъй като изследването при образец Г4 не е позволило достигането на силата на разрушение F_{C2} изследването е повторено с натоварване от 100 N. При тази стойност на натоварването е наблюдавано разрушение (фиг. 5 б) [2, 4]. Обобщените резултати от двете изследвания са показани на (фиг. 6). Получените стойности са сравними с тези за надстехиометрични по състав покрития, получени и изследвани в НЦ ВТС при РУ „А.Кънчев“ - Русе, като стойностите за образец Г4 са около два пъти по-високи от тези за образец Г3, което важи и за трите сили. Резултатът се дължи на по-

голямата продължителност на процеса на отлагане, по-високата температура на метализация и прегряването на повърхността. Намалените вътрешните напрежения в системата покритие-подложка, са подобрили кохезионната връзка в самото покритие- F_{C1} , а по-изразеното дифузионно взаимодействие подобрява адхезионната връзка между него и подложката - F_{C2} .

ИЗВОДИ

1. Изследванията на покритията чрез напречен шлиф и отпечатък от калотест показват, че покрития от TiN могат успешно да се нанасят върху подложки от нетоплоустойчиви стомани чрез магнетронно разпръскване във вакуумна пещ, при ниски температури и без предварително йонно почистване.
2. Повърхностното прегряване на подложката и израстващото покритие, е позволило между тях да протече известно дифузионно взаимодействие, особено при режим Г4 /доказано от вида на концентрационните профили от GDOES анализа/. Предвид по високата температура дифузионните процеси са протекли в по-голяма степен при образец Г4. Получените при конкретните условия покрития са от тип преходни съгласно ЕМ
3. Твърдостта на покритията зависи от количеството газ, натичан при отлагането им и от вида и степента на текстурираност в покритията. Комбинацията от тези два фактора е по-благоприятна за образците от режим Г3 в резултат на което те имат по-висока универсална и пластична твърдост.
4. Покритието от режим Г4 има по-високи адхезионна и кохезионна якости, поради протекли релаксационни процеси намалили вътрешните напрежения в системата покритие-подложка.

Заклучение

Получените резултати са интересни освен от научна и от практическа гледна точка. Възможността за осъществяване на микродифузионна връзка в системата покритие-подложка при ниски температури на метализиране в условията на нискотемпературна плазма позволява покритията да се отлагат върху закалени изделия от инструментални стомани, особено когато размерите и сеченията им са сравнително малки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дерменджиев Ив., Дисертация за ОНС „Доктор” – 1995 г.
[2] Захариева В., “Скрач-тест и корозионна устойчивост на многослойни покрития от типа TiN/TiC...и TiC/TiN... отложени върху подложка 9XC” том 45, серия 2.1,2006, 121 стр.
[3] Захариева В., Дисертация за ОНС „Доктор” – 2008 г.
[4] Йорданов М. Дисертация за ОНС „Доктор” – 2003 г.
[5] Kawamura M., Kumagai K., Abe Y., Sasaki K. And Yanagisava H., “Characterisation of TiN films prepared by rf sputtering using metal and compound targets”, Pergamon, Vacuum, vol.51 (1998) pages 377-380.
[6] Шишков Р. „Вакуумно дифузионно метализиране” Дисертация, РУ”А.Кънчев”, Русе, 2004 г.
[7] Георгиев Л., Дерменджиев Ив., Захариева В., Сборник доклади -SNS-2011, 64-69 стр.

Благодарност

Научният колектив изказва благодарност на доц. д-р Милко Генов Йорданов от ТУ София - ИПФ Сливен за безрезервно оказаната помощ, при снемане на данните за твърдост и на д-р Славчо Топалски от IVS Frahhöfer Institute – Dresden Dortmunder, Oberflächezentrum/ DOC Dortmund/ - Germany, за проведения послоен химичен анализ.

За контакти: д-р инж. Ваня Захариева, Катедра “Материалознание и технология на материалите”, Русенски университет “Ангел Кънчев”, тел.: 082-888 306, e-mail: vzaharieva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран