

Изследване на възможността за получаване на многослойни покрития TiN/Cr-N... чрез последователна работа на ЕДИ и МР изпарители в инсталация ВИМ-МР/ЕДИ

Мариана Илиева, Ваня Захариева, Мария Николова, Дочо Дочев, Руско Шишков

The present work is studying the possibility of depositing multi-layered coatings using arc evaporation of titanium alloy VT3 and magnetron sputtering of CrFeC010 alloy. One-, two- and four-layered coatings TiN/Cr-N... have been deposited onto steel Cr12Mo and technically pure Mo, in an argon and nitrogen atmosphere. Optical microstructural analysis showed well defined layered structure of multi-layered coatings. Coatings' phase composition was determined using XRD analysis and indicated the presence of CrN, Cr₂N, (Cr,Fe)₂N and TiN. The measured coatings' thicknesses varied from 4.9 μm for one-layered coatings to 10.8 μm for four-layered coatings. A relationship between the initial layer and coating's thickness has been found - initial TiN layer resulted in a thicker coating. Scratch test showed good coatings adhesion.

Key words: Vacuum deposition, Arc evaporation, Magnetron sputtering, Multi-layered coatings, XRD, Adhesion, Titanium nitride, Chromium nitride.

ВЪВЕДЕНИЕ Един от начините за повишаване трайността на различни инструменти е отлагането на покрития от фази с висока твърдост и износоустойчивост. Такива свойства притежават нитридите и карбидите на преходните метали. Това определя използването на тези нитриди и карбиди като материал за покрития. Допълнително подобряване на свойствата на покритията се постига при редуване на слоеве от различни фази в едно покритие, при което полученото покритие е многослойно. Например, съчетаването от слоеве Cr-N и TiN има за резултат покритие с повишени твърдост и износоустойчивост, както и с повишена корозионна устойчивост.

Многослойни покрития най-често се получават чрез последователна работа на два еднородни източника на пари, изработени от различен материал – електродъгови изпарители [1, 2], магнетронни разпръшващи системи [7, 8, 9], чрез хибриден процес – съчетаване на йонно платиране и магнетронно разпръшване [4], или магнетронно разпръшване и електродъгово изпаряване [3], или чрез редуване на различни реакционни газове при работа само на един източник на пари.

В представената работа се проучва възможността за отлагане на многослойни покрития TiN/Cr-N... чрез съчетаване на магнетронна разпръшваща система (МР) и електродъгов изпарител (ЕДИ) във вакуумна инсталация за метализация ВИМ/МР–ЕДИ.

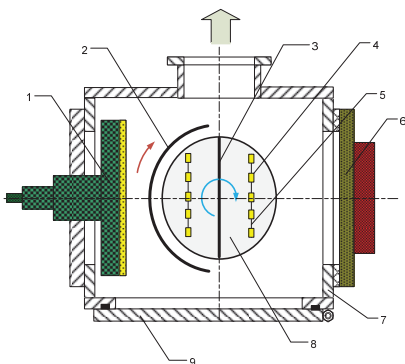
НАНАСЯНЕ НА ПОКРИТИЯТА Покритията са отложени във ВИМ/МР–ЕДИ, разработена на основата на инсталация за нанасяне на покрития чрез електродъгово изпаряване ТИТАН 1-4 – фигура 1. Подробно описание на ВИМ/МР–ЕДИ е дадено в [5].

Като подложки са използвани пробни тела от стомана X12M с диаметър 15 mm и височина 20 mm, и от технически чист Мо с размери 15x15x1 mm. Преди нанасяне на покритията, подложките са почистени в ултразвукова вана.

Електродъговият източник на пари е с катод, изработен от титанова сплав VT3 (позиция 6 на фигура 1), а магнетронната разпръшваща система е с мишена от ферохром FeCrC010 (позиция 1 на фигура 1). За осигуряване на необходимата адхезия между покритията и подложките, преди нанасяне на нитридните слоеве, върху всички образци е отложен междинен слой Ti при работа на ЕДИ в Ar-атмосфера. Многослойната структура на покритията е постигната посредством последователна работа на двата източника на пари в атмосфера от Ar и N₂. Образците 4 са прикрепени към стойката 5, която е поставена върху въртяща се масичка (фигура 1 – 8). Чрез завъртане на масичката пробите се разполагат

последователно пред електродъговия изпарител ЕДИ за отлагане на слой с титан, и пред мишената на магнетронната разпръскваща система МР за отлагане на слой с хром. Върху масичката неподвижно е закрепена преградата 3 (фигура 1), така че да се спре потока от метални пари към образците, поставени към неработещия в момента източник на пари. Предпазването на неработещия източник на пари от замърсявания от другия изпарител се осъществява с помощта на екрана 2, който се премества чрез завъртане. Преди започване на работа на всеки от изпарителите, те се почистват в аргонова атмосфера за 15 min при налягане 2×10^{-3} mbar, ток на ЕДИ 120 А и на МР – 5 А.

По време на отлагане на покритията налягането в камерата е поддържано постоянно – 5×10^{-3} mbar. Покритията са получени без нагряване на подложките, но използваното преднапрежение на подложките -300 V (таблица 1) осигурява повишаване на температурата им до 300°C при МР и до 450°C при ЕДИ.



- 1 – магнетронен източник на пари
- 2 – защитен екран
- 3 – неподвижна преграда
- 4 – покривани образци
- 5- стойка
- 6 – електродъгов изпарител
- 7 – корпус
- 8 – въртяща се масичка
- 9 - врата

Фигура 1. Инсталация за нанасяне на покрития ВИМ/МР–ЕДИ

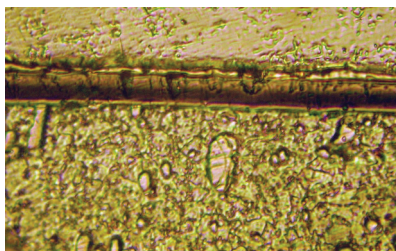
Чрез комбинации от последователни премествания на екрана 2 и на работната масичка 8 са отложени едно-, дву-, три- и четиристайни покрития. Параметрите на режимите на работа са обобщени в таблица 1.

Таблица 1

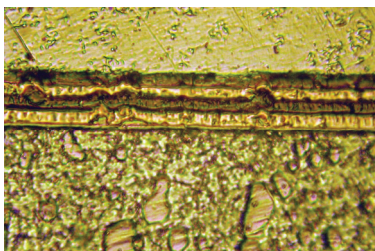
Р е ж и м №	Проба №	Покритие	Време за отлагане на слоеве, min	Налягане, mbar	$I_{\text{ЕДИ}}$, А	$I_{\text{МР}}$, А	$U_{\text{подл.}}$, V
2	823 – X12M 820 - Мо	TiN/Ti	60/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)	120	7	-300
	826 – X12M 829 – Мо	Cr-N/Ti	180/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)			
3	833 – X12M 830 – Мо	Cr-N/TiN/Ti	180/60/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)	120	7	-300
	837 – X12M 839 – Мо	TiN/Cr-N/Ti	60/180/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)			
4	842 – X12M 840 – Мо	Cr-N/TiN/Cr-N/TiN/Ti	90/30/90/30/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)	120	7	-300
	847 – X12M 849 - Мо	TiN/Cr-N/TiN/Cr-N/Ti	30/90/30/90/15	$5 \cdot 10^{-3}$ - N_2+Ag (N_2 до $1 \cdot 10^{-3}$ Ag до $4 \cdot 10^{-3}$)			

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОКРИТИЯТА – МЕТОДИКА За определяне на фазовия състав на покритията е извършен рентгеноструктурен анализ на пробите от Мо. Използван е дифрактометър URD-6 с Fe катод. Металографският анализ на покритите стоманени проби е осъществен с оптичен микроскоп Epityp-2 след проявяване с модифициран реактив на Мураками със състав $10g\ NaOH; 20g\ K_3[Fe(CN)_6]; 100\ ml\ H_2O$: Дебелината на покритията е определена чрез тест на износване с въртяща се стоманена сфера върху стоманените образци. Тестът е извършен с уред Calotest на фирмата CSM Instruments, а измерванията – с оптичен микроскоп Epityp-2. За определяне на адхезията на покритията също са използвани пробите от X12M. Измерена е силата, при която се разрушава покритието, чрез тест на драскане с помощта на уред Revetest на фирмата CSM Instruments, при прогресивно нарастващо натоварване от 0 до 100 N.

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОКРИТИЯТА – АНАЛИЗ Фигури 2 и 3 показват напречни микрошлифове на покрити образци от стомана след проявяване с реактива на Мураками.



Фигура 2. Микроструктура на образец от стомана X12M с покритие TiN/CrN/Ti (режим 3), реактив на Мураками – 30 s, x500.



Фигура 3. Микроструктура на образец от стомана X12M с покритие CrN/TiN/CrN/TiN/Ti (режим 4), реактив на Мураками – 30 s, x500.

Микроструктурният анализ показва добре изразена многослойна структура на отложените покрития. Върху микрошлифовете (фигури 2 и 3) слоевете, съставени от нитрид на титана, са със светложълт цвят, а по-тъмни се проявяват слоевете на основата на хромовите нитриди. Междинният титанов слой се наблюдава като тънка светла ивица, контактуваща непосредствено с подложката. От извършеното металографско наблюдение се установява, че във всички слоеве се съдържат дефекти, типични за използваните методи на получаване на покритията. В светлите слоеве, получени при работа на ЕДИ, това са едри частици, формирани в резултат на отделяне на течна фаза от катода. В тъмните слоеве, израснали при магнетронното разпръскване, се виждат конусообразни включения, които представляват частици, откъртени от мишената, или замърсявания от стените на камерата. Тези дефекти променят релефа на израстващата повърхност и се копират от лежащите над тях слоеве. Използваният проявител не очертава разслояване на отделните слоеве, което говори за сравнително равномерен химичен състав в рамките на всеки слой. Такава равномерност на химичния състав се дължи на относително ниската температура на подложките по време на отлагане на покритията – ниските температури затрудняват адатомната подвижност и ограничават процесите на дифузия на елементи в съседни слоеве.

В таблица 2 е показан фазовият състав на покритията, определен чрез рентгеноструктурен анализ на покритите проби от технически чист Мо. Предвид

използвания източник на хром – ферохромова сплав, фазите CrN и Cr₂N не са в чист вид, а представляват смесени нитриди (Cr, Fe)N и (Cr, Fe)₂N. Такива нитриди са открити и в [6], където са отлагани покрития чрез магнетронно разпръскване на същата като използваната в настоящата работа мишена от ферохром. Присъствието и на двата нитрида на хрома показва, че по време на отлагане на покритията се е формирал смесен нитрид на основата на Cr₂N, който е устойчив при високи температури. При охлаждането след нанасяне на покритията този нитрид трябва, съгласно равновесната диаграма Cr-N, да взаимодейства с азота, като се извърши превръщане до формиране на мононитрида. Наличието на Cr₂N показва, че това фазово превръщане не е протекло напълно. Друг възможен механизъм за образуване и на двата нитрида е описан в [6], където се допуска, че по време на нанасяне на покритията се образува (Cr, Fe)N, но в резултат на насрещна дифузия на азот от покритието в стоманена подложка и на въглерод в обратна посока, мононитридът се трансформира в карбонитрид (Cr, Fe)₂CN, който е изграден на основата на по-бедния на азот нитрид.

Таблица 2

Образец №	Покритие	Фази
820	TiN/Ti	TiN, Mo
829	Cr-N/Ti	CrN, Cr ₂ N, (Cr,Fe) ₂ N, Mo
830	Cr-N/TiN/Ti	CrN, Cr ₂ N, (Cr,Fe) ₂ N, TiN, Mo
839	TiN/Cr-N/Ti	CrN, Cr ₂ N, (Cr,Fe) ₂ N, TiN, Mo
840	Cr-N/TiN/Cr-N/TiN/Ti	CrN, Cr ₂ N, (Cr,Fe) ₂ N, TiN, Mo
849	TiN/Cr-N/TiN/Cr-N/Ti	CrN, TiN, Mo

В таблица 3 са обобщени дебелините на покритията заедно с времето, през което са работили източниците на пара, и определената от теста на драскане адхезия. От измерените дебелини се открива връзка между редуването на слоевете в многослойните покрития и общата им дебелина – покритията, които са с начален слой от TiN, са с по-голяма дебелина от покрития със същия брой слоеве, но с начален слой на основата на хромовите нитриди.

Таблица 3

Образец №	Покритие	t, min	Дебелина, μm	F, N
826	Cr-N/Ti	195	6.4	30.3
823	TiN/Ti	75	4.9	18.9
837	TiN/Cr-N/Ti	255	6.2	20.6
833	Cr-N/TiN/Ti	255	8.2	23.4
847	TiN/Cr-N/TiN/Cr-N/Ti	255	6.4	31.5
842	Cr-N/TiN/Cr-N/TiN/Ti	255	10.8	-

Стойностите на силата F, при която покритията се отделят от подложките, са съпоставими с тези, получени и от други автори [7, 9]. Разрушаването на по-дебелите покрития при теста на драскане настъпва при по-големи натоварвания. Еднослойното Cr-N/Ti покритие има съизмерима адхезия с тази на четирислойното TiN/Cr-N/TiN/Cr-N/Ti, докато двуслойните покрития са с по-лошо сцепление с подложката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ Чрез комбинация от електродъгово изпаряване на титанова сплав ВТЗ и магнетронно разпръскване на ферохромова сплав CrFeC010 успешно са отложени едно-, дву- и четирислойни покрития от типа TiN/Cr-N... върху стомана Х12М и технически чист Мо без нагряване на подложките в среда от Ar и N₂. Микроструктурно са наблюдавани отделните слоеве в покритията, при което не е открито дифузионно взаимодействие между слоевете. Фазовият състав на покритията, определен чрез рентгеноструктурен анализ, открива фазите CrN, Cr₂N, (Cr,Fe)₂N и TiN. Дебелината на покритията върху стоманени подложки се изменя в зависимост от вида на началния слой и е в границите от 4.9 μm за еднослойни покрития до 10.8 μm за четирислойни. Използваните параметри на нанасяне на покритията осигуряват тяхната добра адхезия към стоманените подложки.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Chang Yin-Yu, Chen-Jui Wu, Mechanical properties and impact resistance of multilayered TiAlN/ZrN coatings, Surface and Coatings Technology, Available online 9 March 2012, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2012.03.013.

[2] Chen Siao-Fan, Yu-Chu Kuo, Chaur-Jeng Wang, Sung-Hsiu Huang, Jyh-Wei Lee, Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Jenq-Gong Duh, Tsung-Eong Hsieh, The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system, Surface and Coatings Technology, Available online 8 March 2012, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2012.03.002.

[3] Gorokhovskiy V., C. Bowman, P. Gannon, D. VanVorous, A.A. Voevodin, A. Rutkowski, C. Muratore, R.J. Smith, A. Kayani, D. Gelles, V. Shutthanandan, B.G. Trusov, Tribological performance of hybrid filtered arc-magnetron coatings: Part I: Coating deposition process and basic coating properties characterization, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issue 6, 4 December 2006, Pages 3732-3747, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2006.09.007.

[4] Nordin M., M. Larsson, S. Hogmark, Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN, TiN/MoN, TiN/NbN and TiN/TaN coatings on cemented carbide, Surface and Coatings Technology, Volume 106, Issues 2–3, 4 August 1998, Pages 234-241, ISSN 0257-8972, 10.1016/S0257-8972(98)00544-1.

[5] Shishkov R., D. Dochev, Iv. Dermendzhiev, V. Zaharieva, M. Ilieva. Vacuum metalisation equipment combining magnetron sputtering and arc evaporation methods (VME - MS/ARC). IN: Втора НКМУ "Металознание, нови материали, хидро- и аеродинамика'2012", София, Институт по металознание, съоръжения и технологии "Акад. А. Балевски" - БАН, 2012.

[6] Shishkov R., I. Dermendzhiev, M. Peev, W. Kwasny, (Cr-Fe)N coatings deposited on X10CrNiTi 18 10 steel by magnetron sputtering in a vacuum furnace, Vol. 12 Proceedings of AMME'2003 (7-10 December 2003).

[7] Thobor A., C. Rousselot, Ion bombardment: a means to improve the properties of TiN/AlN multilayered coatings, Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, Pages 1264-1270, ISSN 0257-8972, 10.1016/S0257-8972(03)00358-X.

[8] Yang Q., D.Y. Seo, L.R. Zhao, Multilayered coatings with alternate pure Ti and TiN/CrN superlattice, Surface and Coatings Technology, Volumes 177–178, 30 January 2004, Pages 204-208, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2003.09.033.

[9] Zhang J.J., M.X. Wang, J. Yang, Q.X. Liu, D.J. Li, Enhancing mechanical and tribological performance of multilayered CrN/ZrN coatings, Surface and Coatings Technology, Volume 201, Issues 9–11, 26 February 2007, Pages 5186-5189, ISSN 0257-8972, 10.1016/j.surfcoat.2006.07.093.

За контакти:

гл.ас. д-р Мариана Илиева, Катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 307, e-mail: mdilieva@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран