

Възможност за термично обработване на многослойни карбидни и нитридни покрития на основа титан и хром, отложени върху полутоплоустойчиви и нетоплоустойчиви стомани

Десислава Миланова

Abstract: *The results obtained after hardening of heat resistant steels with mono-, double, multilayered and nanostructured Ti- and Cr-based carbide and nitride vacuum deposited coatings are analyzed. The emphasize is on the possibility barrier intermetalide or carbide layers, stopping the further diffusive interaction in the system "coating-substrate" to be obtained. Those layers can be formed either during the coating deposition or to be built up during the subsequent heating for hardening.*

Such studies have not been carried out in the world practice. The problem has been investigated for many years by now in RU "Angel Kanchev". Successful results are obtained. They are analyzed in order the possibility such vacuum coatings and layers to be obtained on semi- and non heat resistant steels.

Key words: *vacuum furnace, gas quenching, ion carburizing*

ВЪВЕДЕНИЕ

За подобряване качеството на машинните детайли и металообработващите инструменти им се предявяват повишени изисквания по отношение на редица свойства като: механични, устойчивост при циклични и температурни натоварвания, повишена устойчивост при наличие на химически активни или абразивни среди, и др. За решаването на тази задача особено внимание се отделя на създаването на качествено нови композиционни материали и технологии за тяхното получаване.

Съвременната тенденция е получаване предимно на многослойни структури, които водят до съществено подобряване на функционалните характеристики на покритията и особено на тяхната твърдост и износоустойчивост. Поради уникалните си свойства многослойните системи се прилагат в различни области, където се изискват не само повишени механични характеристики, но и термична и корозионна устойчивост като се контролират структурата и свойствата на покритията.

Вакуумните покрития отложени чрез PVD методи в голяма степен отговарят на посочените по-горе изисквания. Утвърдените през последните десетилетия технологии за вакуумна метализация и вакуумно ТО позволяват тяхното получаване и обработване без или с минимални вредни отражения върху околната среда.

Разработени са и продължават да се разработват качествено нови технологии за тяхното получаване, но по принцип те са завършващи в процеса на обработка на изделието.

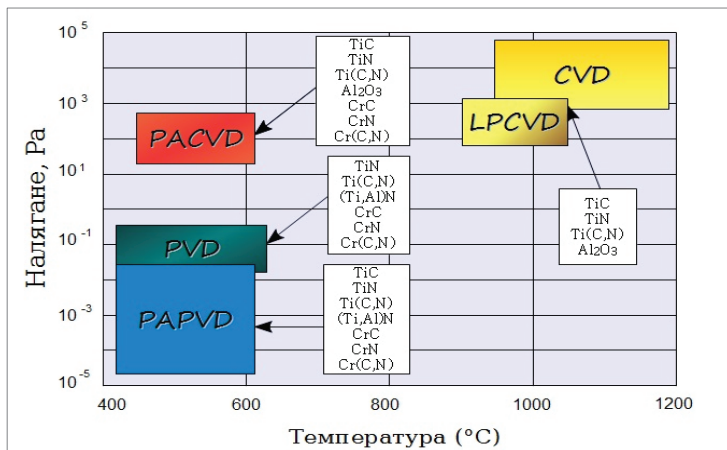
ЦЕЛ

Изследване на възможността за получаване на многослойни покрития от типа карбидни и нитридни върху нетоплоустойчиви и полутоплоустойчиви стомани, чрез магнетронно разпрашване и електродръгово изпръване във еднокамерна вакуумна пещ в среда от аргон и циклична смяна на реакционните газове – азот и метан, с последващо термично уякчаване.

МЕТОДИ ЗА НАНАСЯНЕ НА ПОКРИТИЯ ВЪВ ВАКУУМ

Използването на вакуумните покрития датира от средата на 70-те години, като в началото са били отлагани едно-, дву- до шестслойни.

Методи за отлагане на покрития във вакуум са PVD – физично парно отлагане и CVD – химично парно отлагане с техните разновидности: PA-PVD - физично парно отлагане с плазмено подпомагане и PACVD – химично парно отлагане с плазмено подпомагане. Те имат различни възможности в зависимост от основните им технологични параметри (фиг.1).



Фиг. 1. Основни параметри на методите за нанасяне на покрития във вакуум

PVD методите се използват за получаването на едно-, и многослойни наноструктурирани и градиентно ориентирани защитно-декоративни, износоустойчиви покрития от типа нитриди, карбиди и карбонитриди на основата на елементите от преходната група, като в условията на НЦ ВТС са развивани основно на Ti и Cr основа чрез магнетронно разпръскване.

CVD методите се използват широко за получаване на същите покрития върху различни метали, стомани и дори графит [10]. Нитридни покрития на Ti основа се отлагат в производствени условия главно върху режещи инструменти, [4] като химичните процеси протичат при температури над 950°C. Предвид здравословните и екологични изисквания, в последното десетилетие се налага преминаване от CVD към PVD технологии [8, 9].

Магнетронно разпръскване

При магнетронното разпръскване йоните на работния газ – инертен реакционен, или смес се удрят в мишената- катод и избиват (разпръскват) от нея атоми, групи от атоми и др. Избитите частици се отлагат върху подложката, която може да бъде под потенциал и формират кондензат. Областта на активна йонизация се създава в непосредствена близост до повърхността на мишената с помощта на кръстосани магнитно и електрично полета [2]. При работа с реакционни газове (на практика – в смес с инертни) се реализира реакционно магнетронно разпръскване. Върху подложките в зависимост от вида на газа, се отлагат съединения – нитриди, карбиди, оксиди и т.н.

Предимства на метода са: голям интервал от скорости на отлагане; сравнително ниско работно налягане; висока чистота и адхезия на покритието; почти пълно използване мощността на разряда; проста схема на реализиране и добър контрол на параметрите на процеса; възможност за получаване на покрития от сплави и съединения чрез разпръскване на многокомпонентни мишени и използване на различни работни газове.

Недостатъци: неравномерно износване на мишената, трудно разпръскване на феромагнитни материали и невъзможност да се разпръскват диелектрици. Те се преодоляват чрез различни конструктивни решения и съчетаване на магнетронната система с високочестотна (ВЧ) схема на захранване.

Електродъгово изпаряване

При този метод се използват т.нар. метални волтови дъги със студен катод, характеризиращ се с наличието на бягащо катодно петно или петна, в които плътността на тока достига до $106 \div 107 \text{ [A/cm}^2\text{]}$. Голямата плътност на тока води до интензивно изпаряване на катода. Това позволява да се нанасят покрития и от най-трудно топимите метали, сплави и съединения. Дъгата се поддържа между изпаряем катод, изработен от материала на покритието и стените на вакуум-камерата, която се явява анод [3].

Предимства на метода са: голяма степен на йонизация на паровия поток - до $80 \div 90\%$; при отрицателен потенциал на подложката се получават покрития с добра адхезия, висока равномерност и голяма плътност.

Недостатъци: основен недостатък – капкова фаза; методът е неподходящ за нанасяне на покрития върху изолационни материали.

В НЦВТС към катедра МТМ са разработени нов тип съоръжение и технологичен процес за нанасяне на вакуумни многослойни наноструктурирани защитно-декоративни и твърди износоустойчиви покрития на основата на TiN и CrN. Получени са многослойни наноструктурирани покрития от вида TiN/CrN... и CrN/TiN... чрез едновременна и последователна работа на два типа плазмотрони - електродъгогов /ARC/ и магнетронен /MS/.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Използването на карбидни и нитридни покрития на база хром и титан за подобряване на повърхностните свойства на материалите е широко разпространено. Нанасят се еднослойни и многослойни (в т.ч. до няколкостотин слоя) покрития с адхезионна и дифузионна връзка към подложката – изделие. Покритията могат да бъдат с различна степен на дифузионност в зависимост от степента им на дифузионно взаимодействие с подложката - повърхностно вакуумно-дифузионно метализиране(ПВДМ). При топлоустойчивите стомани нанасянето на покритията може да бъде предварителна обработка – преди или по време на нагряването за закаляване, или окончателна обработка - по време на отвърщането след закаляване. Това е така, заради високата минимална температура на кондензация (обикновено над $350\text{-}400^\circ\text{C}$), осигуряваща добра адхезия или дифузионна връзка с подложката, съчетана със подходящи структура и свойства.

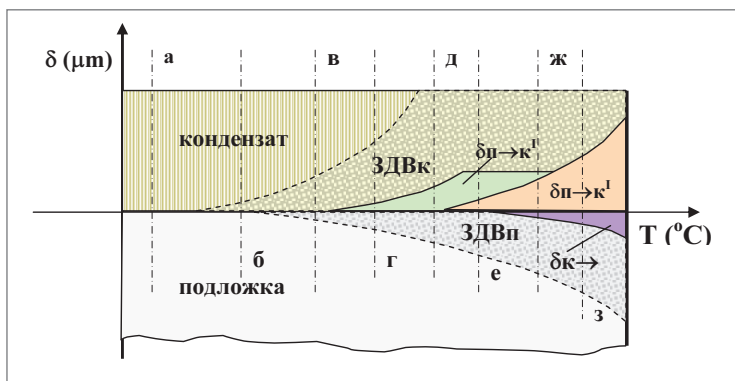
При нетоплоустойчиви и полутоплоустойчиви стомани по-високата температура на отлагане за осигуряване на дифузионна връзка между покритието и подложката като окончателен процес ще доведе до отвърщане и намаляване на твърдостта след закаляване. Поради това, представлява интерес от научна и приложна гледна точка да се изследва възможността, процесът за нанасяне на покритията да се провежда като предварителна обработка (преди уякчаващо термично обработване) при тези стомани.

3. Постигнати резултати след ТО на нанесени порития

В НЦВТС е натрупан дългогодишен опит за получаване на такива покрития. Изследвана е основно възможността за прилагане на термичното уякчаване като окончателна обработка на образци с отложени от едно- до петслойни покрития от типа TiN/TiC/... и TiC/TiN/... получени чрез магнетронно разпрашване във вакуумна пещ върху подложки от стомани 9XC и X12M с междинен слой Ti(Me) с различна дебелина варираща от $0,8 \div 2,3 \text{ }\mu\text{m}$. [4,5] Образците са били подложени на уякчаваща термообработка - закаляване и отвърщане. Влиянието на температурата на метализация определя не само дебелината на покритията, тези на отделните слоеве, но и проникването на Ti в подложката по дълбочина. Резултатите са показали следното:

- Възможност за промяна в типа на покритието, което се определя от

- сътношението на дебелината на ПДС и общата дебелина на покритието.[4,5]
- Рекристализация в нанесените покрития и известно уедряване на структурата.
- ТО не води до съществени промени в броя и вида на основните слоеве, количествата и съотношенията на елементите в тях. Увеличава се общата дебелина на покритието.[4,5]
- В някои случаи е получен негативен ефект от напукване и/или частично отделяне на покритието.
- Фазовия състав на покритията се запазва, но се променя текстурата им и твърдостта им.[4,5]
- Особено важен и интересен момент е формирането на бариерни слоеве в хода на дифузионното взаимодействие кондензат-подложка. Съгласно диаграмата на състояния на системата покритие-подложка, при някои случаи се формират химични съединения или междинни фази, които затрудняват дифузията. (фиг.2)



Фиг. 2. Роля на бариерен слой за кинетиката на процеса вакуумно-дифузионно метализиране

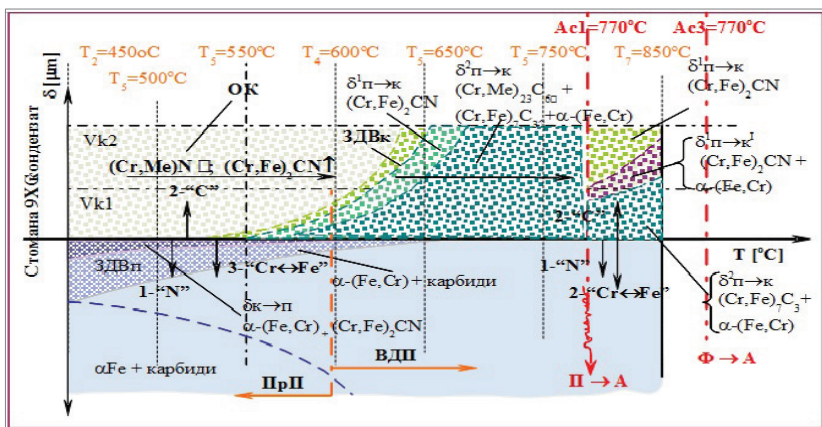
Ако съгласно диаграмата на състояния на системата се формират ред от фази, е възможно някоя от тях да представлява химично съединение или междинна фаза, през която дифузията е силно затруднена. В такъв случай е възможно по-рано формираният дифузионен слой на поредната фаза от диаграмата на състояния да спре нарастването си за сметка на следващия подслой (фиг.2). В случая първият междинен дифузионен подслой $\delta_{п \rightarrow к}^1$ ще спре нарастването си при появата на $\delta_{п \rightarrow к}^2$ и достигането му на определена дебелина, ако той е изграден от фази, отговарящи на казаното по-горе. [1]

Констатирано е наличието на такъв тип слоеве от FeTi и Fe₂Ti. Количеството на формиралите се интерметалиди е в зависимост от времето на обработване което означава увеличаване на възможността при термообработка да се образува такъв „бариерен“ слой. По-голямото количество интерметални фази увеличават бариерното действие на този слой, забавят дифузионните процеси и спомагат за запазване дебелината на покритието като цяло.

Влиянието на температурата на метализация определя не само дебелините на покритията, тези на отделните слоеве, но и проникването на Ti в подложката по дълбочина. При по-висока температура не само се ускорява преразпределението на елементите през границата кондензат-подложка, но и придвижването им по дълбочина. Това намалява концентрацията в граничните зони и ограничава

образуването на интерметални фази между желязото и титана, като същевременно нараства дебелината на ПДС. Това води и до промяна в типа на покритието, което се определя от съотношението на дебелината на ПДС и общата дебелина на покритието.[1]

Изследванията са показали аномалия при температура на метализация 850°C за 9ХС. Покритието се състои от два подслоя ($\delta^1_{п \rightarrow ж}$ и $\delta^2_{п \rightarrow ж}$), в които се е превърнал кондензатът, и един ($\delta_{ж \rightarrow п}$) в подложката. Високата температура (Фиг.3) е довела до стартиране дифузията на хрома едновременно с тази на въглерода. Това е довело до бързо формиране на хромкарбиден подслой, преди да се е изтегил напълно азотът. Подслоят $\delta^2_{п \rightarrow ж}$, изграден основно от $(Cr, Me)_{23}C_6$, при определена дебелина явно става бариера за по-нататъшния обмен на азот и въглерод между кондензата и подложката, което води до неговото по-дълго запазване.[1]



Фиг.3. Кинетика на дифузионното взаимодействие между кондензат на $(Cr, Me)N$ и подложка от 9ХС при ПВДХ-Р с повишаване на T_m при около $t_m=60$ min

Изследвано е и влиянието на ТО (закаляване и нискотемпературно отвърщане) върху нанесени CrN покрития. При температури на подложката над 650 °C след ВТО в кондензата протичат фазови превръщания и рекристализационни процеси и едновременно с това ускорено дифузионно взаимодействие с подложката. Степента на взаимодействие зависи от параметрите на процеса, състава на подложката (вид и количество на легиращите елементи) и нейното структурно състояние. [7]

Уякчаващото ВТО на стомана Х12М води до превръщането на покритието от кондензат във вакуумно-дифузионно покритие.

Намалява се грапавостта на отложените CrN покрития след тяхната термична обработка независимо от марката стомана на подложката.

Казаното по-горе показва, че е налице възможност при подходящ подбор на параметрите на отлагане на кондензата (времекоординатата на границата кондензат-подложка в зависимост от температурата на отлагане) да се постигне и запази в последствие строго дефинираната дебелина на покритията независимо от експлоатацията им продължително време при по-високи температури.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В световната практика като цяло такива изследвания не са правени. По проблема е работено и се работи в НЦВТС-РУ А.Кънчев. Постигнати са определени резултати което налага по-нататъшни изследвания относно:

- възможността за получаване на многослойни нитридни и карбидни покрития на база Cr и Ti чрез ПВДМ върху нетоплоустойчиви и полуплоустойчиви стомани;
- контролирано получаване чрез управляване параметрите на отлагане и закаляване върху образуването на бариерни слоеве;
- изследване на дифузионното взаимодействие между подслоевите в покритието и подложката с цел промяна дифузионността на покритието като цяло;
- състояние и изменение на състава, структурата и свойствата на покритията преди и след уякчаващото термообработване;

Написаното по-горе показва, че е налице възможност при подходящ подбор на параметрите на отлагане на кондензата да се постигне и запази в последствие строго дефинираната дебелина на покритията независимо от експлоатацията им продължително време при по-високи температури.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шишков, Р. "Вакуумно-дифузионно метализиране" /дисертация/, ВТУ „Ангел Кънчев”, Русе, 2004
- [2] Дерменджиев И. Д., Амorfни и микрокристални хромсъдържащи покрития, получени чрез магнетронно разпръскване във вакуум, Дисертация, РУ"А.Кънчев", Русе, 1997.
- [3] Кънев, М., Узунов, Ц., Папкен, Х., Технологии за нанасяне на покрития, РУ"А.Кънчев", Русе, 1986.
- [4] Захариева В., Шишков Р., Дерменджиев И., Йорданов М., Влияние на термичната обработка върху структурата и свойствата на многослойни покрития, отложени чрез магнетронно разпръскване върху стомана Х12М.
- [5] Захариева В., Шишков Р., Дерменджиев И., Йорданов М., Влияние на термичната обработка върху структурата и свойствата на многослойни покрития, отложени чрез магнетронно разпръскване върху стомана 9ХС.
- [6] Шишков Р., Дерменджиев И., Захариева В., Топалски С., Влияние на уякчаващото термично обработване на стомана 9ХС върху дебелината и типа на предварително отложено многослойно TiC/TiN..... покритие.
- [7] Йорданов М., Магнетронно отложени във вакуум защитно -декоративни хром – нитридни покрития, Дисертация
- [8] Veprek S. And Jilek M., "Surer and ultrahard nanocomposite coatings: genetic concept for their preparation, properties and industrial applications", Vacuum 67 (2002) 443-449.
- [9] Wolfe D. E, Singh J., "Titanium carbide coatings deposited by reactive ion beam-assisted, electron beam-physical vapor deposition", Surface & Coatings Technology, 124 (2000) 142-153.
- [10] <http://www.memsnet.org/material/titaniumoxidetio2film/>

За контакти: инж. Десислава Миланова тел.082/888 204
e-mail: dmilanova@uni-ruse.bg

Докладът е рецензиран