

[28] Vandrovcová M, L. Bačáková., Adhesion, growth and differentiation of osteoblasts on surface-modified materials developed for bone implants, *Physiol Res.* 2011;60(3):403-17. Epub 2011 Mar 14.

**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.**

## Послойна твърдост на многослойни нитридно - карбидни покрития на титанова основа върху стомана 9XC

Руско Шишков, Ваня Захариева, Милко Йорданов, Иван Дерменджиев

*On to substrate of tool steel 9XC been postponed two - three - four and five-layer coatings of the type TiN / TiC / ... and TiC / TiN / ... a initial titanium sublayer . The coatings are produced in a vacuum furnace by magnetron sputtering of target technical titanium alloy VT3-1 changing the work of reaction gases N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> .. Hardness is measured in plan nanotester and correlation is made with layering chemical composition established by GDOES analysis .*

**Keywords :** (MS) -magnetron sputtering, multilayer coatings nanotester , GDOES, diffusion steel 9XC.

### ВЪВЕДЕНИЕ

Вакуумните покрития на титанова основа се използват за подобряване на повърхностните свойства на голям брой материали. Еднослойните TiN и TiC покрития са с висока твърдост и добра износоустойчивост и са сред най-често използваните в редица процеси за механична обработка на различни изделия. Преминаването към многослойни карбидно-нитридни покрития, широко прилагани от редица фирми производители на инструменти, повишава тяхната жилавост и твърдост, но същевременно поставя редица въпроси, свързани с определянето на различните характеристики. Така например, измерването на твърдост при дву-, три-, ... до четири-, петслойни покрития.

Предварителният изследвания и теоретичен анализ показват [1], че измерването в план може да даде една сложна картина, поради многослойността на покритията и факта, че всеки следващ подслой ще се явява на практика подложка на предходния. В такива случаи може да се говори за максимална, средна, както и послойна твърдост на покритието.

Предвид изискванията при измерване на твърдост на покрития с нанотестер [2], в зависимост от дебелината на отделните подслоеве и последователността им на редуване, всеки следващ подслой ще влияе върху крайния резултат при нарушаване на изискването за съотношението на дълбочината на проникване към дебелината на прониквания подслой. При намаляване на дебелината на подслоеве влияние ще се „наслажда“. След достигане на критичната им дебелина няма да има тенденция на нарастване или намаляване на твърдостта при проникване в дълбочината, тъй като на всяка дълбочина ще има участие на еднакъв брой подслоеве от двата редуващи се вида.

Представяват интерес въпросите: каква е степента на колебание в твърдостта и каква е критичната дебелина на подслоеве, при която изчезва влиянието на следващия подслой при определени условия на измерване, т.е. достига се до многослойна структура, която има поведение на еднородна хомогенна такава.

Целта на настоящата работа е да даде отговор на някои от тези въпроси.

### МЕТОДИКА

Покритията са отложени в еднокамерна вакуумна пещ с вграден в горната част небалансиран правотоков магнетрон [3]. Преди отлагане на покритието при начален вакуум  $3.8 \div 9.5 \cdot 10^{-4}$  [mbar], подложките са нагривани до температура на метализиране  $T_m = 500^\circ$  [C]. След достигане на вакуум  $4 \div 6 \cdot 10^{-4}$  [mbar], са почиствани с тлеещ разряд в поток на Ar 30 [sccm] и налягане  $1.5 \cdot 10^{-1}$  [mbar] в продължение на 10 [min] при напрежение -900 [V]. Мишената от титанова сплав VT3-1 е разпръсвана в продължение на 120 [min] при налягане  $4 \div 5.9 \cdot 10^{-3}$  [mbar], мощност 2 [kW], ( $I_p 7 \div 7.1$  A)

в поток от Ar~11[sccm], и последователно редуване на CH<sub>4</sub>~22 [sccm] и N<sub>2</sub>-3.0÷5,3 [sccm]. Скоростта на кондензация [Vк] при разстояние мишена – подложка L-m = 95 [mm] и съответно 70 [mm] е била съответно 0,09 и 0,15 [µm/min]. Преди формиране на основното покритие (Ti,Me)C/(Ti,Me)N е отлаган междинен слой Ti<sub>(Me)</sub> с дебелина 0,8÷1,2 [µm] при разпръскване на мишената в поток от Ar~11 [sccm]. В процеса на работа при нулев потенциал на подложката са отложени покрития с брой на основните подслоеве от един до пет с промяна на водещия подслой TiN(TiC). Използвани са подложки от стомана 9XC. Проведени са общо 11 режима-Таблица 1..

Проведени режими

Таблица 1

Ре- жи м №	Покритие	P <sub>нач</sub> [mbar]	P <sub>раб</sub> [mbar]	U [V]	U <sub>n</sub> [V]	I [A]	G <sub>N</sub> [sccm]	G <sub>CH4</sub> [sccm]	Време [min]
0	TiN	9.5x10 <sup>-4</sup>	5.1x10 <sup>-3</sup>	300	0	7	3÷3.2	-	120
1	TiN	6.2x10 <sup>-4</sup>	4.7x10 <sup>-3</sup>	320	0	7	5.3	-	120
2	TiC	3.8x10 <sup>-4</sup>	5.9x10 <sup>-3</sup>	340÷360	0	7		21÷23	120
3	TiN/TiC	4.7x10 <sup>-4</sup>	4.4x10 <sup>-3</sup>	320÷340	~	7	4.1	21	60/60
4	TiN/TiC/TiN	3.7x10 <sup>-4</sup>	4.0x10 <sup>-3</sup>	320	*	7	4.1	21	40/40/40
5	TiN/TiC/TiN/TiC	9.5x10 <sup>-4</sup>	4.2x10 <sup>-3</sup>	340	**	7	4.1	21	30/30/30/30
6	TiN/TiC/TiN/TiC/TiN	3.6x10 <sup>-4</sup>	4.7x10 <sup>-3</sup>	320÷340	0	7	4.1	21	24/24/24/24/24
7	TiC/TiN	5.9x10 <sup>-4</sup>	5.6x10 <sup>-3</sup>	320÷380	0	7	4÷4.2	21÷22	60/60
8	TiC/TiN/TiC	9.2x10 <sup>-4</sup>	4.7x10 <sup>-3</sup>	300÷400	0	7÷7.2	4.1	21÷23	40/40/40
9	TiC/TiN/TiC/TiN	3.7x10 <sup>-4</sup>	4.3x10 <sup>-3</sup>	320÷380	0	7	4.1	22÷23	30/30/30/30
10	TiC/TiN	7.2x10 <sup>-4</sup>	5.3x10 <sup>-3</sup>	380	0	7	4.1	23÷24	60/60

Забележка: за всички режими T= 500°C ; G<sub>Ar</sub>= 11[sccm].

\* Режимът е проведен при плаващ потенциал на подложките

\*\*Режимът е проведен при плаващ потенциал на подложките за време 5 min.

Твърдостта на покритията е измерена в план с помощта на микротвърдомер-нанотестер -FISCHERSCOPE® H100 при натоварване 50, 100, 500, 1000 [mN] по метода на Vickers. Взети са средните стойности от извършените 5 измервания на всеки образец. Измерванията са извършени при режим на работа, посочен в таблица 2.

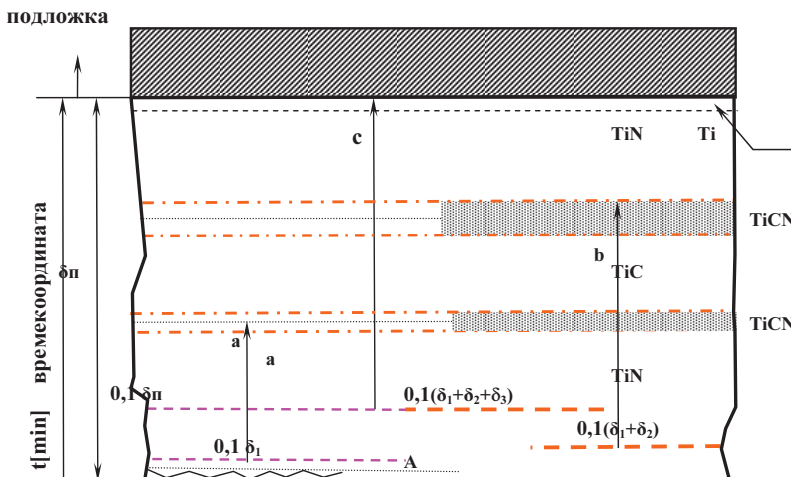
Таблица 2.

Параметри на работа

Начин на работа:	Натоварване в точка
Индентор :	Викерс
Режим на работа :	Натоварване + разтоварване
Натоварваща сила :	Нарастваща от 0.4 mN до 20; 50; 100
или 1000.0 mN (според режима)	
Брой стъпки за 1 цикъл :	30 стъпки
Задържане между две стъпки :	1 s
Общо време на натоварване:	30.00 s
Време на задържане преди старта :	2 s

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

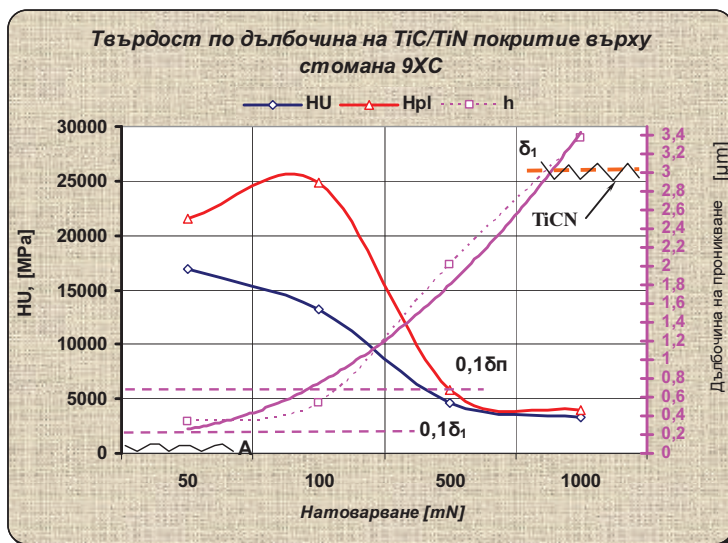
На базата на един теоретичен анализ предварително може да се изгради принципен модел за изменението на твърдостта по дълбочина (послойната) на едно многослойно покритие с редуващи се нитридни и карбидни слоеве (Фиг.1),



Фиг.1 Модел за влиянието на подслоеве при измерване на твърдостта в план на многослойни покрития

В един принципен модел за послойна твърдост (МПТ) на многослойно покритие могат да се очертаят няколко зони. Зона А, чиято дебелина се определя от грапавостта на повърхността, където измерването ще бъде некоректно [1]. На дълбочина до  $0,1\delta_1$  от първия (най-външен) слой (в случая TiN) измерената твърдост ще съответства на неговата. При по-дълбоко проникване, от  $h=0,1\delta_1$  до  $h=0,1(\delta_1+\delta_2)$  ще оказва влияние следващият слой (в случая от TiC) и по-точно всички нива в покритието между дълбочите  $\uparrow a$  и  $\uparrow b$ . Тук попада и границата между TiN-я и TiC-я слой, която при изследваните покрития представлява междинен карбонитриден послой. Наличието на такъв подслой се дължи основно на две причини. Първата е спецификата на технологичния процес на получаване на покритието, включващ промяна на реактивния газ ( $CH_4 \rightarrow N_2$  и обратно), при което мишената на магнетрона постепенно се изчиства от въглерода (азота) и се насища с азот (въглерод). Втората е дифузионното взаимодействие между слоевете по време на отлагане на покритието. Наличието на такова взаимодействие се потвърждава от послойния химичен GDOES анализ, който показва, че с нарастване на времекоординатата на съответната граница, нараства и дебелината на TiCN подслой. В този порядък при нарастване на  $h$  от  $0,1(\delta_1+\delta_2)$  до  $0,1(\delta_1+\delta_2+\delta_3)$  ще оказват влияние и нивата в покритието между дълбочините  $\uparrow b$  и  $\uparrow c$ . След това при  $h > \delta_p$ , в случая  $0,1(\delta_1+\delta_2+\delta_3)$  ще оказва влияние и подложката-стоманата върху която е отложено покритието. Тъй като изследваната система е сложна поради участието на различни по твърдост слоеве и подслоеве, съответно с различни еластично-пластични характеристики и най-вече модул на Юнг, най-точна картина би дало измерването на универсалната твърдост (НУ).

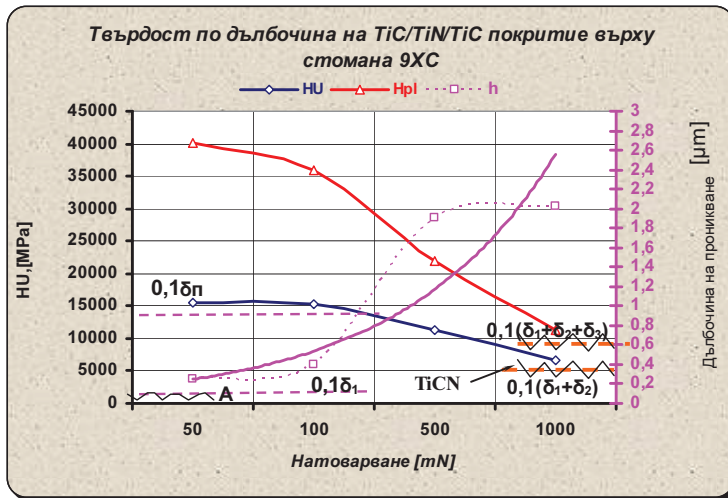
Изменението на  $HU$  по дълбочина при двуслойно покритие показва най-ясно и упростено влиянието на следващия подслоя. При редуване  $TiN/TiC$  твърдостта нараства, а при редуване  $TiC/TiN$  (Фиг.2) тя намалява след определена дълбочина на проникване. Тази дълбочина зависи от относителната твърдост на двата подслоя. При по-мек следващ тя е около 0,1, а при по-твърд около 0,4 от дебелината на прониквания слой. При сравнително малките разлики в твърдостта на нитридните и карбидните слоеве, които допълнително се влияят от текстурата им, тази стойност ще се изменя и ще варира между 0,1 и 0,3. При проникване надвишаващо 0,1 $\delta_1$ , получено при 500 mN, поради ясно изразеното влияние на подложката твърдостта както  $HU$  така и  $Hpl$  драстично се понижават и достигат стойности, отговарящи на нейните.



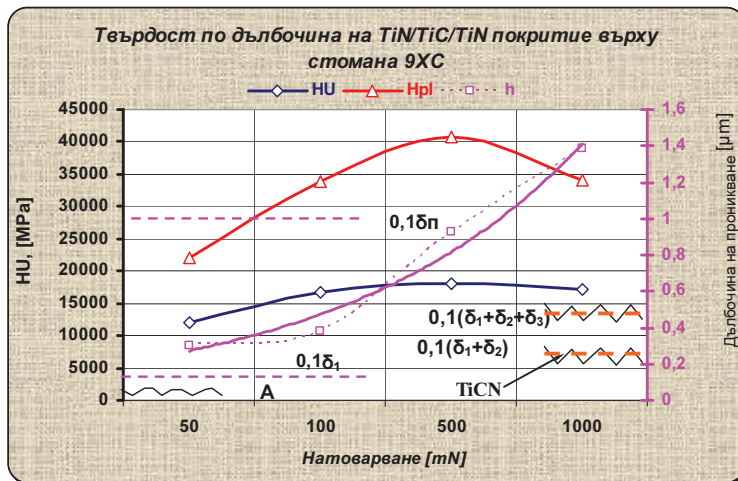
Фиг.2 Изменение на твърдостта по дълбочина при двуслойно покритие  $TiC/TiN$

Разликата в изменението на  $HU$  и  $Hpl$  по дълбочина при 50 и 100 mN се дължат на разликата в дълбочината и ширината на зоните на пластично и еластично деформиране, формиращи се в изпитвания материал около проникващия накрайник. Зоната на еластично деформиране обхваща по-големи дълбочини и обеми и има пряко отношение към определянето на  $HU$ , от което следва че универсалната твърдост, изпреварващо спрямо пластичната, ще отчита промените на структурата и свойствата по дълбочина на покритието. В известен смисъл може да се каже, че покритието ще има поведение за  $HU$  спрямо  $Hpl$  на такова с повече подслоеве с по-малка дебелина. Предвид модела за послойна твърдост – МПТ (Фиг.1), разположението на границата между двата слоя и критичните дебелини, определящи влиянието на отделните зони при измерването на твърдостите (Фиг.2) е обяснима разликата в кривите на  $HU$  и  $Hpl$  за натоварване 50 и 100 mN. При  $Hpl$  поради по-малките дълбочини, участващи пряко при формиране на резултата преобладаващо е влиянието на първия слой -  $TiC$  и междинния подслоя -  $TiCN$  (с висока твърдост), като влиянието на втория нараства при 100 mN. За  $HU$  при 100 mN

влиянието на втория слой (TiN) вече е съществено и затова стойността изпреварващо се понижава.



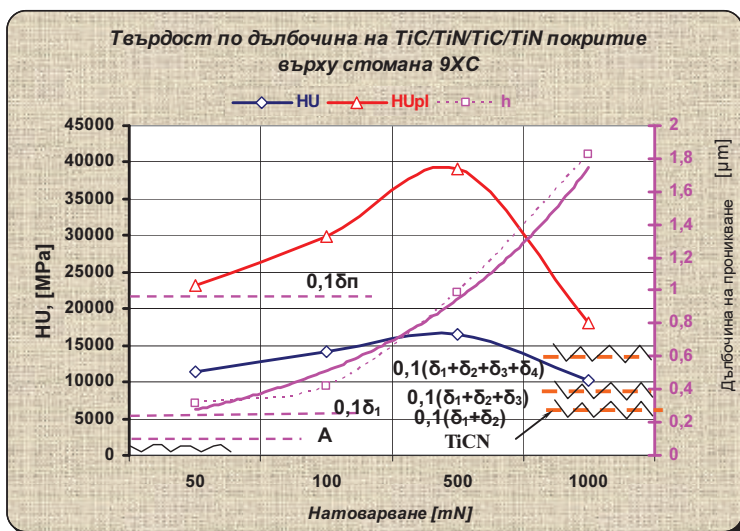
Фиг.3 Изменение на твърдостта по дълбочина при трислойно покритие TiC/TiN/TiC



Фиг.4 Изменение на твърдостта по дълбочина при трислойно покритие TiN/TiC/TiN

Увеличаването на броя на слевите при запазване на общатата дебелина на покритието води до намаляване на дебелината им и доближаване на границите на влиянието им, вследствие на което промените в твърдостта по дълбочина на

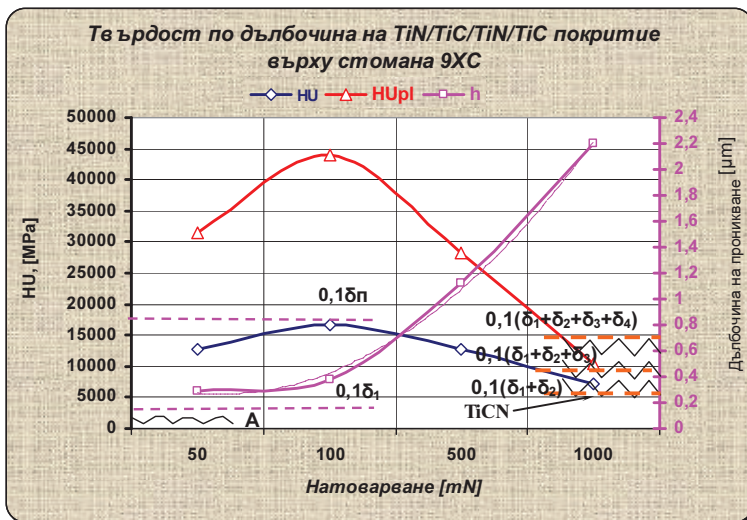
покрытията намаляват, поради наслагване на ефектите. Резултатите при трислойните покрития (Фиг.3. и Фиг.4.) потвърждават това, което съответства и на МПТ (Фиг.1.). Предвид разликите в обемите, участващи при формиране на HU и H<sub>рl</sub> се вижда, че на практика при увеличаване на броя слоеве на покритието (при постоянна дебелина на покритието) ефектът на намаляване колебанията в твърдостта се развива изпреварващо при първата. Поради това и линиите на HU са с по-малка стръмност (колебания) от тези на H<sub>рl</sub>, при които много по-ясно е очертана тенденцията на изменението на твърдостта в зависимост от водещият слой. Преминаването към четирислойно покритие (Фиг.5 и Фиг.6.) при запазване на порядъка на общата дебелина на покритието, би трябвало освен по-горе коментираните ефекти да се наблюдава съгласно МПТ и ефект на повишаване на общата твърдост. Това ще се дължи на увеличаването на броя междинни подслоеве от TiCN, които имат по-висока твърдост, и нарастването на техният дял в общата структура на покритието.



Фиг.5 Изменение на твърдостта по дълбочина при четирислойно покритие TiC/TiN/TiC/TiN

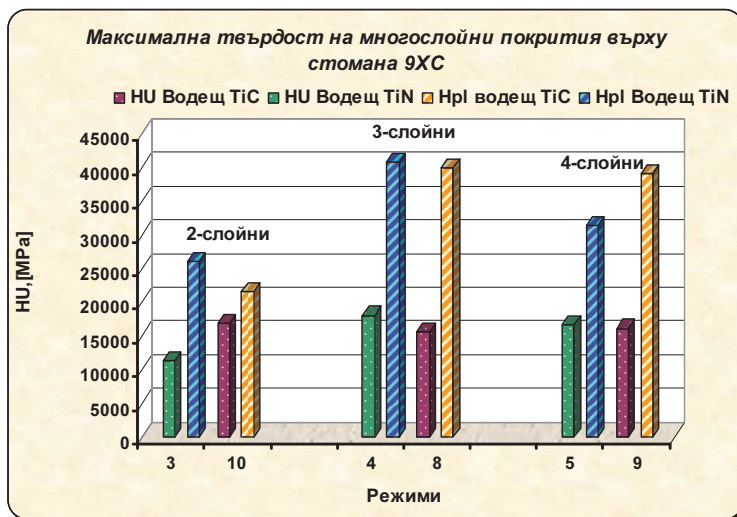
Казаното се потвърждава за H<sub>рl</sub> от резултатите представени на фигури 5 и 6. Максималната H<sub>рl</sub> и при двата варианта на редуване се изтегля навътре в покритието и достига до 45000 MPa (Фиг.6.), когато дълбочината на проникване не надвишава 0,1δ<sub>п</sub>, т.е. подложката не е започнала да влияе (Фиг.5.). Интерес представлява фактът, че HU много по-слабо се повлиява от нарастване на броят на слоевете в изследваните граници.

Предвид казаното до тук и МПТ следва да се очаква, че когато се достигне определен брой подслоеве при постоянна обща дебелина на покритието твърдостта ще достигне своя максимум и колебанията ѝ по-дълбочина ще се сведят практически до минимум. При този метод на получаване на покритията поради неизбежното формиране на карбонитридни подслоеве този критичен брой на слоевете ще бъде славнително малък.



Фиг.6 Изменение на твърдостта по дълбочина при четрислоино покритие TiN/TiC/TiN/TiC

При изследваните общи дебелини на покритията в границите  $6 \pm 10 \mu\text{m}$ , предвид получените резултати (Фиг.7), критичният брой на слоевете е окло 4 до 5.



Фиг.7 Максимална твърдост на многослойни карбидно-нитридни покрития върху стомана 9XC



На практика ако се увеличи броят на слоевете покритието ще се превърне по същество в карбонитридно с променлив състав по отношение на азота и въглерода, напомнящо суперрешетка.

Върху послойната твърдост ще влияе и текстурираността на покритието. В случая при многослойното е много трудно да се определи това влияние на текстурата на отделните подслоеве. Би могло да се изследва само общата картина на всички слоеве от един вид. Трябва да се има предвид, че тя може да се променя и влияе в една посока по отношение на твърдостта, но в същото време такива изменения в обратна посока може да има в другият вид слоеве, при това промените могат да бъдат различни в различните слоеве от един вид. Това прави изследването за влиянието на текстурата сериозен проблем.

#### **ИЗВОДИ:**

1. При измерване на твърдостта по дълбочина на 2- до 5-слойни покрития с обща дебелина от 6 до 10  $\mu\text{m}$  всеки следващ слой се явява подложка за предходния и оказва влияние в зависимост от твърдостта си.

2. При намаляване на дебелината на слоевете, намалява колебанието в твърдостта поради застъпването на зоните им на влияние в обемите, участващи при измерването на твърдостта, като на практика при дебелини под  $1\pm 1.5 \mu\text{m}$  може да се приеме за постоянна.

3. Получаващите се карбонитридни подслоеве, поради спецификата на метода на получаване, и дифузионното взаимодействие между съседните слоеве, нарастват по брой също с увеличаване на броя на слоевете и допълнително водят до намаляване на колебанията в твърдостта му по дълбочина при увеличаване на средната ѝ стойност.

4. С нарастване на времеконстантата на съответната граница между два последователни слоя, нараства дебелината на междинния карбонитриден подслой, което води допълнително до повишаване на твърдостта и намаляване на нейните колебания.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

- [1]. Шишков Р. и др. НФНИ, Проект 2005-МТФ-02, Отчет, РУ "А.Кънчев", 2006.
- [2]. Friedrich C, Berg G, Broszeit E, C., Berger "Measurement of the hardness of hard coatings using a force indentation function", Thin Solid Films 290-291 (1996) 216-220
- [3]. Шишков Р., Вакуумно – дифузионно метализиране, Дисертация, РУ "А.Кънчев", Русе, 2004 г

#### **За контакти:**

Д-р Ваня Георгиева Захариева, катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", Тел.: 082/ 888 306.

**Докладът е рецензиран.**