SAT-1.307-1-MME-03

Еднослойно TiN покритие нанесено върху магнезиева сплав

Ваня Захариева, Ангел Генов

Monolayered TiN coating deposited on manganese alloy

Vanya Zaharieva, AngelGenov

Abstract: *This work investigates the possibility for deposition of hard and wears resistance TiN monolayered coatings on a substrate of easy meltable magnesium alloy.*

Two basic PVD methods are used: magnetron sputtering (MS) and arc electrical evaporation (ARC).

Macro- and micro structure analysis have been performed in order to be compared with the coating's appearance. The results present an opening for an experimentally determined choice of a suitable method and regime for deposition of such coatings on easy meltable alloys.

Keywords: *MS - magnetron sputtering, ARC – electrical arc evaporation, TiN coatings, manganese alloy*

ВЪВЕДЕНИЕ

Различните видове магнезиеви сплави намират широко приложение в автомобилната, космическата промишленост в самолетостроенето и др. Използват се и за направата на турбини за двигатели в енергетиката [6, 7, 11]. По тази причина към работния повърхностен слой на детайлите се предявяват завишени изисквания по отношение износоустойчивост, твърдост, добри фрикционни характеристики. Във връзка с това вакуумните покрития на титанова основа и PVD методите за тяхното получаване притежават големи технологични възможности за решаване на тези проблеми [8, 10].

Еднослойните покрития от вида TiN, TiAlCN, TiCrAlN, TiAlN, TiSiN са сравнително евтини и могат да се нанасят върху различни материали, като показват висока плътност, твърдост, адхезия и добра износоустойчивост [3, 4, 5]. TiN покрития отложени чрез PVD технологии се използват широко както за биомедицински цели [12, 13, 14], така и за повишаване на трайността на контактни електрически части [15, 16, 17, 18].

Покриването на меки железни материали с керамични покрития, в това число и на режещи инструменти, и такива за пластична деформация повишават производителността на последните [1,2]. При покриване обаче на меки и сравнително леснотопими сплави, каквито са тези на магнезиева основа възниква един допълнителен проблем – опасност от локално разтопяване и/или изпаряване на покриваната повърхност, което нарушава целостта и работните възможности на покритието [9].

В настоящата работа е получено еднослойно TiN покритие върху магнезиева сплав чрез MS и ARC методи. Изследвано е влиянието на последните и параметрите на отлагане върху външния вид и микроструктурата на образците с цел избор на метод и режим подходящи по отношение запазване целостта на покриваната повърхност.

МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА И ИЗСЛЕДВАНИЯТА

Материалът на подложките е MgAl сплав, доближаваща се до стандартната МА5 със среден състав: Mg - 90%; Al - 8.5%; Zn - 1% и примеси 0,5%. Размерите на образците са 20x20x10 и 20x20x40 mm. Преди нанасяне на покритието пробите са шлифовани и полирани по стандартна механична обработка.

Съоръжения

Инсталация за магнетронно разпрашване (MS) ВЕП-1

Използвана е вакуумна инсталация ВЕП-1 с водоохлаждаема камера, в горната част на която е монтирана планарна магнетронна разпрашваща система. Нагревното пространство е ограничено от топлоизолационна камера, направена от графитова вата и молибденови екрани. Нагряването на изделията се осъществява от цилиндричен графитов нагревател с размер φ = 200 mm и H = 150 mm и възможност за достигане до 1350° C.

Технологичния режим включва начално вакуумиране до 4,7x10^{-4}÷7,8x10^{-3} mbar, като преди нанасяне на покритията се извършва нагряване на подложката до температура на метализация в интервал от 270÷350° C.

За получаване на TiN - те покрития върху сплавта е разпрашена мишена от техническа сплав ВТ3 – 1 със състав: Ti – 89.5288%;Al – 5.7718%; Cr – 1.4205%; Mo – 2.0416% Fe – 0.3827%; Si – 0.28%. Налягането е 6÷8x10^{-3} mbar в атмосфера от Ar- 10,44 sccm и N_2 – 1,2 ÷30,5 sccm за време от 60÷90 min при средна мощност на разпрашване 2 kw.

Параметрите на проведените режими са представени обобщено в таблица № 1. Само при един режим (№ 1) е проведено предварително почистване на подложките в тлеещ разряд, а при режими №№ 8 и 9 с цел намаляване на напреженията в покритието предварително е отложен Ti слой. За всички режими потенциалът на подложките $U_п$ е бил плаващ.

Посочените параметри осигуряват скорост на кондензация 0,008-0,18 μm/min при разстояния мишена - подложка $L_{МП}$ = 75 и 90 mm.

Таблица 1 Режими на отлагане на TiN покритие върху Mg сплав - MS метод

Ре жим №	*P нач. [mbar]*	*P раб. [mbar]*	*U [V]*	*I [A]*	*G_{Ar} [sccm]*	*G_{N2} [sccm]*	*T ^{o} [C]*	*tм [s]*
1*	4.3x10^{-3}	7.8x10^{-3}	310÷365	2.6÷4	14.3	1.22÷1.53	-	60
2	7.1x10^{-3}	6.8x10^{-3}	310÷365	4÷4.1	14.3	1.53÷5.88	-	60
3	7.2x10^{-3}	7.0x10^{-3}	319	4.1	14.3	3.06	-	60
4	9.3x10^{-3}	9.1x10^{-3}	340÷370	4÷5.2	14.3	7,29	110	60
5	8.1 x10^{-3}	8.3x10^{3}	350	6.7÷7	8.58	12÷12,48	40÷260	90
6	8.6x10^{-3}	8.1x10^{-3}	380	5	2,86÷20.02	10.2÷31.11	270÷290	90
7**	4.7x10^{-4}	8.6x10^{-3}	260÷280	1.25÷5	5.72÷20.02	4.08÷14,56	350	90
8***	2.1x10^{-4}	4.3x10^{-3}	320	5÷6	10.44	3.26	280	90
9***	3.2x10^{-4}	4.0x10^{-3}	300÷310	6	10.44	4.08	260÷290	90

Режим 1* - Предварително почистване в тлеещ разряд е при параметри: поток на аргона G_{Ar} = 14.3 sccm и работно налягане P_{Ar} = 1.5 x10^{-1} mbar за 10 min.

Режим 7* - Проведен е само върху подложки от стомана 9ХС. Поради смущения в захранването, спецификата на процеса и други основните параметри са се изменяли по време на режима в посочените граници.

Режими 8 и 9* Предварително отложеният Ti слой е получен за време 10 [min], поток на аргона G_{Ar} = 10.44 sccm и работно налягане съгласно таблицата.

Инсталация за електродъгово изпаряване (ARC) Титан 1- 4

Инсталацията представлява водоохлаждаема вакуумна камера за нанасяне на покрития в лабораторни условия върху детайли със сравнително малки размери. В инсталацията е монтиран вертикален електродъгов изпарител. В нея съществува възможност за въртене на подложките с различна скорост за по-равномерно покриване на образците. Режимите за отлагане са представени обобщено в таблица № 2. Във всички случаи, преди нанасането на същинското покритие от TiN е отлаган междинен Ti подслой. Част от параметрите на отлагане (потенциал на подложките, време на метализиране) са изменяни в различни граници за отделните режими, като при два от тях (№№ 3 и 4) е провеждано предварително почистване на образците в газо-метална плазма.

Таблица 2. Режими за отлагане на TiN покрития върху MgAl сплав – ARC метод

Режим №	***P нач. [mbar]***	***P раб. [mbar]***	***I раб. [A]***	***Почистване***	***Междинен слой***	TiN покритие
1	$2.5x10^{-4}$	$2.5x10^{-3}$	120[A]	-	Uп = -100 [V] tм = 5 [min] Раб. газ - Ar	Uп = -50 [V] tм = 25 [min] Раб. газ – N_2
2	$2.5x10^{-4}$	$2.5x10^{-3}$	120 [A]	-	Uп = -150 [V] tм = 5 [min] Раб. газ - Ar	Uп = -100 [V] tм = 25 [min] Раб. газ – N_2
3	$2.5x10^{-4}$	$2.5x10^{-3}$	120 [A]	P=$2.0x10^{-2}$[mbar] Uп= -100 [V] Раб. газ Ar tп = 60 [min]	Uп = -50 [V] tм = 5 [min] Раб. газ - Ar	Uп = -50 [V] tм = 25 [min] Раб. газ – N_2
4	$2.5x10^{-4}$	$2.5x10^{-3}$	120 [A]	P=$2.0x10^{-2}$[mbar] Uп= -100 [V] Раб. газ Ar tп = 30 [min]	Uп = -100 [V] tм = 5 [min] Раб. газ - Ar	Uп = -100 [V] tм = 25 [min] Раб. газ – N_2

Външният вид на покритията е изследван органолептично (с невъоръжено око), а микроструктурата е наблюдавана на металографски микроскоп Epytip-2.

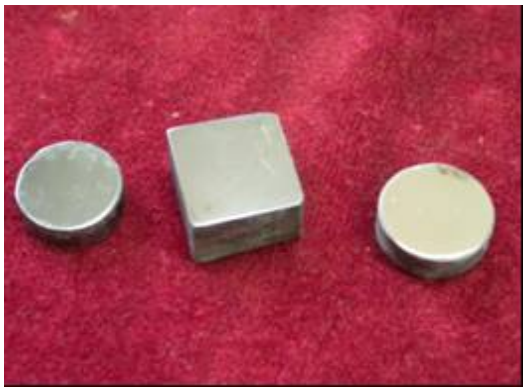
ИЗЛОЖЕНИЕ

Външен вид

Външният вид на образците след нанасяне на покритието при различните режими се различава съществено. Установено е, още при режим № 1 от Табл. № 1,

че подложката от магнезиева сплав не позволява почистване в тлеещ разряд при използваните параметри на разряда, които могат да се осигурят в използваната експерименталната пещ ВЕП-1 преди магнетронното отлагане на покритието.

Фиг.1. Външен вид на покритието след почистване в тлеещ разряд
ляво – $L_{МП}$ = 75 mm
дясно – $L_{МП}$ = 90 mm



Фиг. 2. Външен вид на покритието
ляво - режим № 6, стоманена и магнезиева подложки
дясно - режим № 7, стоманена подложка

Мощността на плазмата при режим № 1 е голяма и води до увреждане на повърхността на подложката (фиг. 1) и за двете разстояния мишена-подложка. Представлява интерес и възниква задачата да се провери възможността за почистване в тлеещ разряд при по-висок вакуум (10^{-2} или дори 10^{-3} mbar) при по-ниска мощност на разряда на почистване. Това трябва да бъде съчетано със фазов анализ на магнезиевата сплав и свързани с него данни относно температурата на топене на различните фази.

При режими до 7-ми от Табл.1 получените покрития се напукват и частично се отделят от подложката, или цветът им не отговаря на този за стехиометричния състав на TiN (фиг.2).

Добри на външен вид покрития са получени при режими №№ 8 и 9 (фиг. 3 а/, б/). Образците от 8-ми режим са с цвят на подстехиометричен състав, а тези от 9-ти по вид се доближават до надстехиометричен състав на нитрида. И в двата случая покритията са сравнително плътни и с видимо добра адхезия към подложката. Това може да бъде обяснено с наличието на предварителния титанов слой, който освен че позволява релаксирането на напреженията в основното TiN покритие, “запечатва” подложката и не позволява повреждането ú от плазмения поток при последващото отлагане на нитридното покритие.

При електродъговото отлагане на покритията, с изключение на режим № 1 съгласно Табл. 2. - фиг. 3 в/ - при всички останали, независимо от варирането на параметрите на процеса в широки граници, почистването или липса на такова в метална плазма и наличието на междинен титанов слой, покритието се разрушава и отделя от подложката.

Повърхността на последната е повредена подобно на картината при магнетронното разпрашване, независимо от наличието на предварително нанесен междинен Ti подслой.

а/

б/

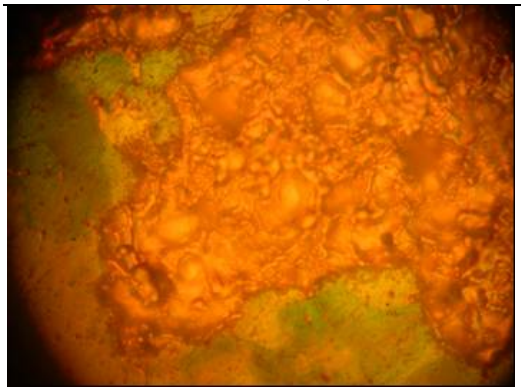
в/

Фиг. 3. Външен вид на покритието от TiN при:
MS - а. режим № 8 и б. режим № 9 Табл. .
ARC – в. при режим № 1 Табл. 2.
(без почистване и нисък потенциал на подложките)

При това тук ефектът е по-силен поради по-високата степен на йонизация и плътност на паровия поток, характерен за този метод. При успешния режим № 1 почистване на подложките в газометална плазма не е провеждано, а техният потенциал при отлагане на покритието е бил най-нисък. Това е спомогнало за по-слабата бомбардировка и прегряване на повърхността на подложката. Липсата на почистване обаче води до по-слаба адхезия на покритието и неговото разрушаване при по-продържително съхраняване.

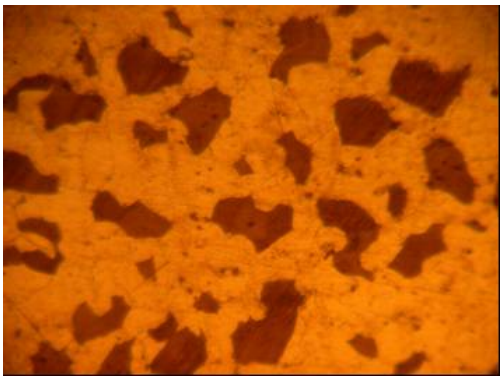
Микроструктурен анализ

Анализът е проведен само за магнетронно отложените покрития и доуточнява някои особености в структурата на повърхностния слой.
фиг.4. потвърждава състоянието на системата покритие-подложка при режим № 1 в случая на почистване с тлеещ разряд непосредствено преди нанасяне на покритието. Очевидно на места поради ниската температура на топене на сплавта - 437° C - повърхността е била локално разтопена и/или изпарена (разпрашена) при почистването в резултат на което са се образували кратерите. Възможно е също така тези процеси да продължават и при последващото отлагане на основното покритие, което води допълнително до неговото разрушаване. Последното предположение се подкрепя от картината за режим № 3 – т.е и тук, без почистване, плазменият поток води до коментираните по-горе нежелателни дефекти поради повърхностно прегряване на подложката – фиг. № 5.



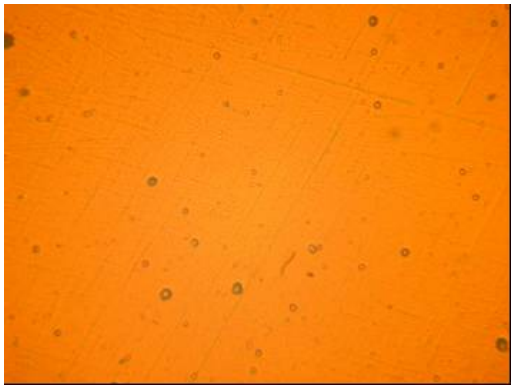
x500

Фиг. 4. Състояние на повърхността след почистване с тлеещ разряд



x500

Фиг. 5. Състояние на повърхността при режим № 3



x500

Фиг.6. Състояние на повърхността при режим № 8

При това нараства опасността от преминаване на магнетронния разряд в дъгов при по-малкото разстояние мишена-подложка, което допълнително разрушава повърхността. Освен това, натрупването на големи остатъчни напрежения при охлаждане след края на процеса благоприятства разрушаването на покритието.

При успешния режим № 8, проведен при $L_{МП}$ = 90 mm, където е нанесен междинен титанов подслой преди отлагането на покритието от TiN и предварителното прогряване във вакуум е с по-голяма продължителност микроструктурният анализ потвърждава запазването на повърхността – фиг. 6.

Измерените дебелини на покритията там, където е било възможно са около 2 μm за $L_{МП}$ = 75 mm. За покритията от режими №№ 8 и 9, проведени само на едно ниво ($L_{МП}$ = 90 mm), дебелината е по-малка.

ИЗВОДИ

1. Резултатите показват, че по принцип е възможно нанасянето на покритие от TiN върху MgAl сплав чрез магнетронно разпрашване на техническа титанова сплав (ВТ3-1) и във вакуумна пещ.

2. В изследваните граници почистването с тлеещ разряд поврежда повърхността на подложката.

3. Качествено покритие се получава след отлагане на междинен титанов подслой, при разстояние мишена-подложка LМП = 90 mm, предварително прогряване на подложката съобразено с температурата на топене на сплавта 437оС и за време 90 мин.

4. ARC методът в изследваните граници на параметрите на режима на отлагане не позволява нанасянето на качествено покритие от TiN върху MgAl сплав.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Шишков Р. и др.,Проект 2001-МТФ-02 НФНИ.

[2] Шишков Р. и др. НФНИ; Проект 2002-МТФ-02; Отчет;РУ "А.Кънчев";2003.

[3] Кънев М. и др.,"Вакуумно метализиране",София,Техника, 1986 год.

[4] Кънев М.и р.,"Вакуумно термично и химико-термично обработване", София, Техника, 1984 г.

[5] Кънев М. и др.,"Технология за нанасяне на покрития", Русе, ВТУ, 1986 г.

[6] Самсонов Г.,"Тугоплавкие соединения", Москва, Металлургия, 1976 г.

[7] Богдев А., и др."Съвременни технологии в инструменталното производство", Техника, София, 1979 г.

[8] Hovsepian P.Eh., Lewis D. B., Münz W-D., "Recent progress in large scale of multilayer/superlattice hard coatings", Surface & Coatings Technology, 133-134 (2000) 166-175.

[9] Zhang S., Sun D., Fu Y. and Du H., Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review, Surface & Coatings Technology, 167 (2003) 113-119.

[10]Диденко А. Н., Лигачёв А. Е., Куракин И. Б., Воздействия пучков заряжённыIх частиц на поверхност металов и сплавов, М., Энергоатомиздат, 1987 г.

[11] 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.

[12] Nikolova, M. Biocompatible nanocomposite TiN/TiO2 coatings on cpTi produced by ARC PVD method, Nanoscience and Nanotechnology 15, №2, Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, 2015, pp. 62 - 65, ISBN 1313-8995.

[13] Nikolova, M., V. Zaharieva. Biocompatible materials for implants and strategies for their surface modification: A review, Nanoscience and Nanotechnology 15, № 2, Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, 2015, pp. 57-61, ISBN 1313-8995.

[14] Nikolova M., M. Yordanov, I. Dermendzhiev. Mechanical Properties of Biocompatible (Ti,Al,V)N/TiOx Coating for Titanium Implants, Indian Journal of Applied Research, 2015, No Vol.5, Issue 4, pp. 248-250, ISSN 2249-555X.

[15] Aprahamian B., Zaharieva V., Nikolova M., A. Gaydardzhiev, Multilayered Nanostructured PVD Coatings Deposited on Electrical Contacts – Structure and Properties, Nanoscience and Nanotechnology – Nanostructured Materials, Issue 13, Application and Innovation Transfer, Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, 2013, pp. 177-180, ISBN 1313-8995.

[16] Aprahamian B., V. Zaharieva, M. Nikolova. Nanostructured sintered metal electrical contacts - types, production technologies, properties and application, Nanoscience and Nanotechnology – Nanostructured Materials, Issue 14, Sofia, Application and Innovation Transfer, Bulgarian Academy of Sciences, 2014, pp. 165-168, ISBN ISSN: 1313-8995.

[17] B. Aprahamian, A. Gaydardzhiev, Nikolova M., Zaharieva V, Improvement of the Wear Resistance of the Contacts of the Electrical Apparatus by Combined Application of Vacuum Technologies, Proceedings of the International Scientific Symposium Electrical Power Engineering, Varna, Technical University-Varna, 2014, pp. 132-135, ISBN 978-954-20-0497-4.

[18] Aprahamian, B., M. Nikolova, V. Zaharieva, Influence of combined surface treatment (oxy-nitricarburizing and nanostructured PVD TiN coating) on the structure and properties of the contacts of electromagnetic contactor type K6E, Nanoscience and Nanotechnology 15, № 2, Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, 2015, pp. 47-50, ISBN 1313-8995.

За контакти: гл.ас. д-р инж. Ваня Захариева, Катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 317, e-mail: vzaharieva@uni-ruse.bg

маг. инж. Ангел Генов докторант към Катедра "Материалознание и технология на материалите", Русенски университет "Ангел Кънчев", тел.: 082-888 317, agenov@uni-ruse.bg

Благодарности

Докладът отразява резултати от работата по проект № 16–МТФ–02, финансиран от фонд „Научни изследвания" на Русенския университет.