

ПОЛУЧАВАНЕ НА ПОКРИТИЯ ОТ ZrN ЧРЕЗ МАГНЕТРОННО РАЗПРАШАВАНЕ ВЪВ ВАКУУМНА ПЕЩ

¹Веселина ДИМИТРОВА, ¹Милко ЙОРДАНОВ, ²Мария НИКОЛОВА, ²Ваня ЗАХАРИЕВА
vkdd@abv.bg m_yordanov@tu-sofia.bg mpnikolova@uni-ruse.bg vzaharieva@uni-ruse.bg

¹ТУ – София, ИПФ – Сливен, 8800 гр. Сливен, бул. “Бургаско шосе” №59
²РУ” Ангел Кънчев”, МТФ, 7017 гр. Русе, ул. “Студентска” №8

Резюме:

В работата чрез реактивно магнетронно разпрашване във вакуумна пещ са получени покрития от ZrN върху образци от стоманите HSS-Co5 и X25H20. Чрез XRD, наноиндентация, Scratch-тест и металографски анализ са определени фазовият състав, текстурата, твърдостта, модулът на еластичност, микроструктурата, адхезията и дебелината в напречно сечение на получените слоеве. След анализ на резултатите са направени изводи за качеството на получените покрития и влиянието на подложката върху техните характеристики.

Ключови думи:

ZrN, магнетронно разпрашване, износоустойчиви покрития, твърдост, адхезия, микроструктура.

Въведение

Иновативните методи за нанасяне на едно- и многослойни микро- и наноструктурни износоустойчиви покрития за повишаване на експлоатационните и технологични характеристики на материалите са намерили широко приложение през последните години. Чрез тях се цели подобряване на механичните, термичните, динамичните и трибологичните свойства на покритите изделия [1]. Използването на подходящо покритие и метод за неговото нанасяне значително увеличава трайността на металорежещите инструменти, при запазване качеството на обработената повърхнина.

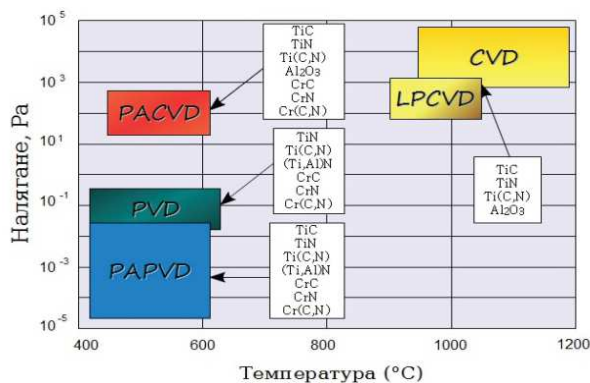
Покритията от ZrN са алтернативен заместител на конвенционалните TiN покрития, особено при високотемпературните им приложения, поради техните комплексни свойства: високи твърдост и износоустойчивост, относително нисък коефициент на триене, високи температура на топене и модул на еластичност [7].

Високата износо- и корозионна устойчивост ги правят особено подходящи за покриване на режещи инструменти, както и за покриване на автомобилни и аерокосмически компоненти, подлежащи на високо износване и корозионни среди [9]. Покритията от ZrN нямат физическа еднородност с алуминиевите сплави, което ги прави подходящи за покриване на

металорежещи инструменти за високоскоростна и високопрецизна обработка на алуминиеви листи и алуминиеви композитни панели [8].

Поради биосъвместимостта си с човешкия организъм тънките слоеве от ZrN се използват и за покриване на медицински изделия [10].

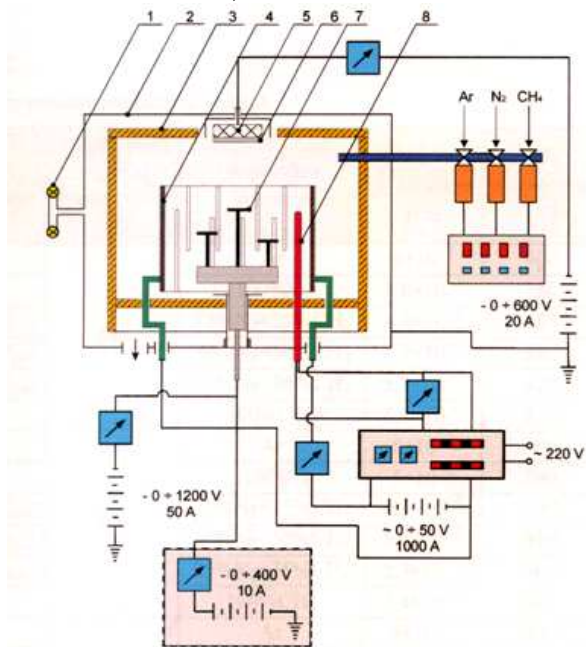
Покритията се формират посредством вакуумните методи, известни като физично парно отлагане (PVD) и химично парно отлагане (CVD), както и техните разновидности: физично парно отлагане с плазмено подпомагане (PAPVD), химично парно отлагане с плазмено подпомагане (PACVD) - фиг.1. През последното десетилетие, с оглед на здравословните и екологични изисквания се налага преминаване от CVD към PVD технологии [2].



Фиг. 1. Основни параметри на някои от методите за нанасяне на покрития при понижено налягане[4].

Експериментална база и получаване на покритията от ZrN

Покритията от ZrN са получени във вакуумна електрическа пещ с вграден магнетрон ВЕП-1 към НЦВТС на Русенски университет "А. Кънчев". Принципната схема на пещта е показана на фиг.2. За получаване на покритията е използвана синтерована мишена от Zr с чистота 99,998%.



Фиг. 2. Принципна схема на вакуумна електрическа пещ ВЕП 1 [3]:

- 1- датчици за вакуум, 2-вакуумна камера,
- 3-топлоизолационна камера, 4-нагревател,
- 5-магнетрон, 6- мишена, 7-подложка,
- 8- термоелемент.

Покритията са нанесени върху образци от закалена бързорежна стомана HSS-Co5 и неръждаема хром-никелова стомана X25H20, имащи стандартен химичен състав, при режима, описан по-долу.

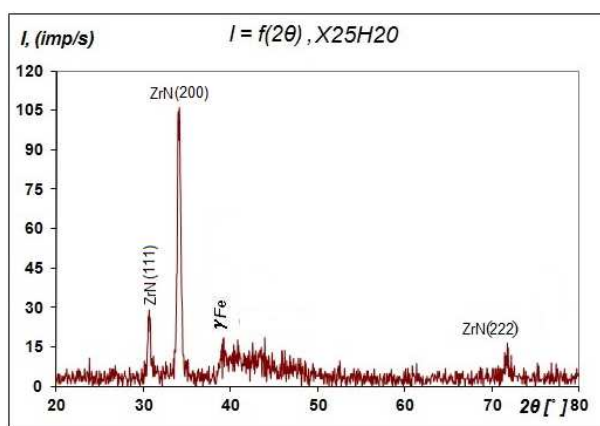
Извършено е предварително почистване на образците с тлеещ разряд в среда от Ar при температура $T=400^{\circ}\text{C}$ за време $t=10\text{min.}$, като преди нанасяне на основното покритие върху подложките е отложен междинен слой от чист Zr, при разпрашаване на мишената в среда от Ar за 10 min. Покритието от ZrN е нанесено върху междинния слой от чист Zr в смес от газови потоци: $\text{Ar}=8[\text{sccm}]$ и $\text{N}_2=1,7[\text{sccm}]$ за време $t=70\text{min.}$, при разстояние мишена – подложка $L=70\text{mm}$ и потенциал на подложката $U=0\text{ V}$.

За предотвратяване на потъмняване на покритието от евентуалното окисление при престой на въздух при високите температури, след нанасянето му, образците са оставени да

изстинат в камерата до температура $T=50^{\circ}\text{C}$ в среда от чист аргон.

Резултати от изследванията

Фазовият състав на покритията е изследван чрез рентгенов фазов анализ в $\text{CuK}\alpha$ лъчение със средна дължина на вълната $\lambda=1,5405\text{\AA}$ с помощта на рентгенов дифрактометър "URD-6" и филтър Fe. За да се избегне получаване на линии на интензитета, близки или съвпадащи с тези на покритията за рентгеноструктурен фазов анализ са използвани образци от стомана X25H20. Резултатите от XRD анализа са представени на фиг.3 и показват наличието на съответните кристалографски направления на покритието.



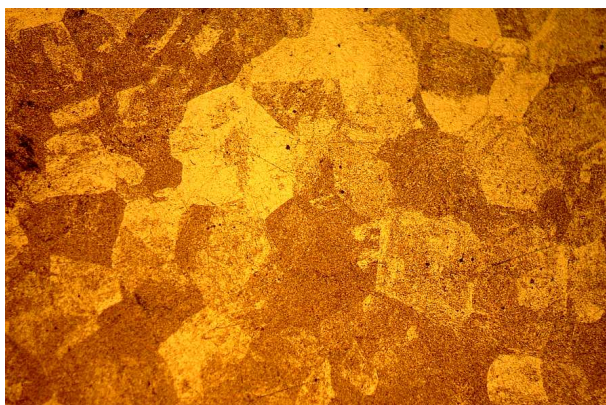
Фиг. 3. Рентгенограма на покритие от ZrN върху стомана X25H20

Видно е, че получените покрития имат еднофазов състав, който е ZrN и са текстуrowани по направления $\langle 111 \rangle$, $\langle 200 \rangle$ и $\langle 222 \rangle$. В рентгенограмата освен ZrN, в резултат от пролъчването на покритието, се наблюдава и линия на γFe от подложката.

Рентгенографските изследвания показват, че пиковите на ZrN се намират на ъгъл, много близо до теоретичния, т.е. покритията имат състав, близък до стехиометричния. Поради малката им дебелина ($\delta=6,7\mu\text{m}$) пиковите в рентгенограмата са малко на брой. Острите и тесни дифракционни върхове показват, че структурата на покритията е едрозърнеста.

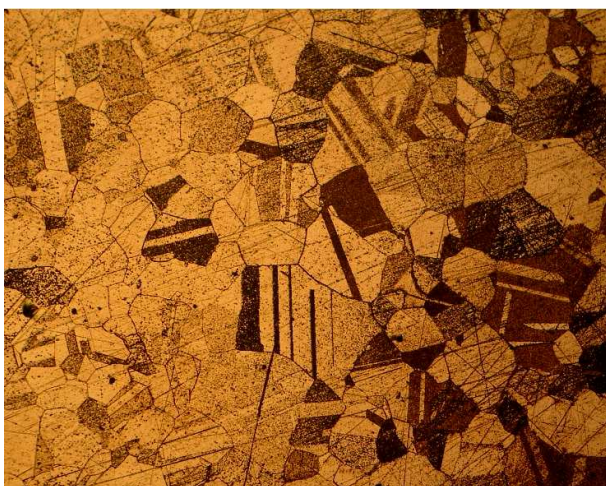
На покритията е извършен металографски анализ, при което са изследвани топографията, микроструктурата и дебелината в напречно сечение с помощта на металографски микроскоп NIKON® при увеличения до $\times 1500$.

Получените покрития от ZrN притежават равномерна и гладка повърхност, независимо от марката на стоманата на подложката - фиг. 4 и 5.



Фиг. 4. Микроструктура в план на покритие от ZrN върху закалена стомана HSS-Co5, при T=400°C, Us=0 V, (x100).

Полученият слой от ZrN е с едрозърнеста структура и ясно очертани многоъгълни граници на зърната, което е установено и чрез рентгеновия фазов анализ, даден по-горе. В покритията, отложени върху стомана X25H20 се наблюдава ивичеста вътрешно-зърнова структура, имитираща двойници (фиг.5).



Фиг. 5. Микроструктура в план на покритие от ZrN върху стомана X25H20 при T=400°C, Us=0 V, (x100).

Нейното наличие може да се обясни с т. нар. „наследствена структура“, при която съгласно теорията на Мовчан и Демчишин, всяко зърно от структурата на повърхността на стоманата служи за различна основа при израстване на новите зърна на покритието [5]. В резултат на тази „наследственост“ се наблюдават зърна с различна ориентация едно спрямо друго. Причина за тази микроструктура на покритието върху стомана X25H20 е двойникуваната микроструктура на зърната на тази стомана, установена чрез металографски

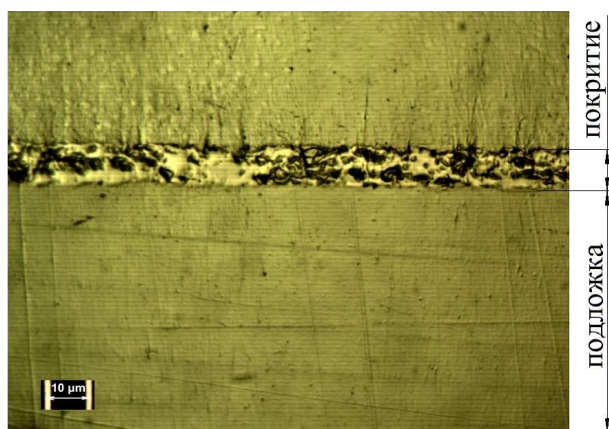
анализ. Тя е получена от силните натискови напрежения при валцоване на стоманата.

На фиг.6 ясно се виждат образувания със сферична форма. Появата им се обяснява с факта, че използваната мишена е синтерована, в резултат на което от повърхността ѝ се отделят едри частици под формата на капки. Визуалният ефект от тези сферични образувания е загуба на лъскавина и увеличаване на матовостта на полученото покритие [3, 6].

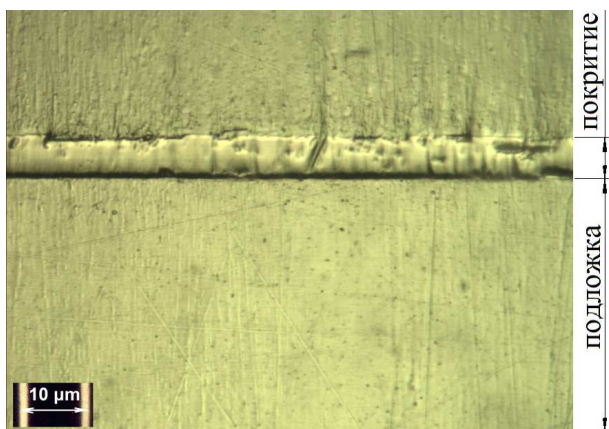


Фиг. 6. Топография на покритие от ZrN върху стомана X25H20 при T=400°C, Us=0 V, (x1000).

Дебелината на получените слоеве е определена чрез измерване с окуляр-микрометър в напречно сечение на непроявени металографски шлифове при увеличение x1500. Структурата на покритията от ZrN в напречно сечение върху двете марки стомани е показана на фиг.7 и фиг.8.



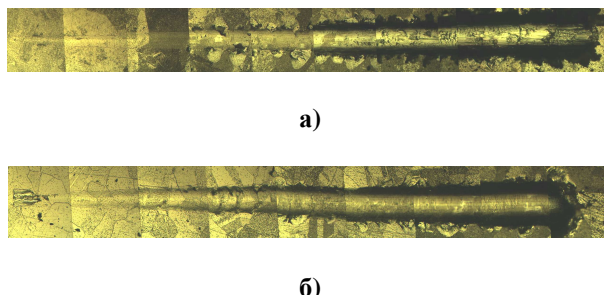
Фиг. 7. Микроструктура в напречно сечение на покрития от ZrN върху стомана HSS-Co5, при T=400°C, Us=0V, (x1500)



Фиг. 8. Микроструктура в напречно сечение на покритията от ZrN върху стомана X25H20, при T=400°C, Us=0V, (x1500).

В резултат на извършения металографски анализ е установено, че покритията от ZrN върху двете марки стомана са еднослойни, с равномерна дебелина от $\delta=6,7\mu\text{m}$ и без видимо наличие на подслое. Покритията, нанесени върху стомана X25H20 са с добра плътност, а върху закалената стомана HSS-Co5 са порести.

Адхезионната якост на покритията от ZrN е определена по метода на надраскването с помощта на Scratch-тестер CSEM-REVETEST. На фиг. 9 а) и б) е посочен вида на следата, получена от индентора на Scratch-тестера.



Фиг.9. Следи от Scratch-test на покритието от ZrN: а) върху закалена стомана HSS-Co5; б) върху стомана X25H20.

Резултатите от Scratch-теста показват, че откътването на ZrN покритие, отложено върху закалената стомана HSS-Co5 започва при натоварване 20,3N, а на покритието, нанесено върху корозионноустойчивата стомана X25H20 - при натоварване 13,4N.

Видът на двете следи ясно илюстрира характера на откътванията на покритието от повърхността на субстратите. И в двата случая се наблюдават типичните крехки откътвания на слоя във вид на „рибни люспи“.

Твърдостта (HU) и модулът на еластичност (E) на изследваните ZrN-покрития са измерени по метода на Vickers с помощта на нанотестер с компютърно управление FISCHERSCOPE®H100. Резултатите от измерване на покритията и на подложките без покритие са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Механични характеристики, измерени с FISCHERSCOPE H100.

Вид на покритието	Материал на образеца	Дебелина на слоя $\delta, \mu\text{m}$	Твърдост HU, МПа	Твърдост пластична $H_{\text{plast.}}$, МПа	Дълбочина на проникване $h, \mu\text{m}$	Модул на еластичност, E, GPa	Натоварване F, mN
ZrN	HSS-Co 5	6,7	17 000	26 200	0,339	258,6	50
	X25H20	6,7	20 967	29 742	0,304	320,8	50
Без покритие	HSS-Co 5	-	6500	8402	2,122	288	1000
	X25H20	-	1900	2001	4,349	196	1000

Измерените стойности показват, че твърдостта на покритията от ZrN, нанесени върху стомани HSS-Co5 и X25H20 е съответно от 2,7 до 11 пъти по-висока от тази на образците без покритие. Като причина за намаляване на модула на еластичност при ZrN-покрития, отложени върху стомана HSS-Co5, може да се посочи наличието на микропори в тях. Повисокият Модула на еластичност при ZrN-покрития, отложени върху стомана X25H20 се обяснява с намаленото количество на микропорите в покритието, което намалява възможността за релаксация на напреженията.

Изводи

1. Извършено е успешно нанасяне на покрития от ZrN върху стоманите HSS-Co5 и X25H20 по метода на реактивно магнетронно разпрашаване.

2. Полученият слой е еднофазен и се състои само от фазата ZrN.

3. Покритията от ZrN, нанесени върху стомана HSS-Co5 имат по-добра адхезия с подложката в сравнение с тези, отложени върху стомана X25H20.

4. Резултатите от измерване на твърдостта и Модула на еластичност на изследваните ZrN

покрития, показват повишаване на твърдостта на последните, независимо от марката стомана върху която са нанесени. Изменението на модула на еластичност силно се влияе от степента на уплътняване на покритието, която е различна при формирането му върху двете марки стомана.

Благодарности

Изследванията са извършени с финансовата подкрепа на Договор № 152ПД0007-16/2015г. към НИС при ТУ-София.

Литература

- [1] Бучков Д., М. Кънев, *Материалознание*, София, Техника, 1999.
- [2] Захариева В., *Получаване и приложения на едно-, и многослойни тънки покрития отложени във вакуум*, НТ на РУ, том 48, серия 2 – 17, 2009.
- [3] Йорданов М.Г., *Магнетронно отложени във вакуум защитно-декоративни хром-нитридни покрития*, Дисертация, ТУ-София, ИПФ-Сливен, 2003.
- [4] Миланова Д., *Възможност за термично обработване на многослойни карбидни и нитридни покрития на основа титан и хром, отложени върху полуплоустойчиви и*

неплоустойчиви стомани, НТ на РУ, том 51, серия 2 – 233, 2012

- [5] Мовчан Б. А, А.Демчишин, *Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония*, Физика металлов и металоведение, том 28, стр.654-660, 1969.
- [6] Кънев М.Й. др., *Вакуумно метализиране*, София, Техника, 1984
- [7] Augera, M.A., J. Araiza, C. Falcony, O. Sánchez, J.M. Albella, *Hardness and tribology measurements on ZrN coatings deposited by reactive sputtering technique*, Vacuum, vol. 81, Issue 11-12, 2007, pp. 1462–1465.
- [8] Dimitrova V., V.Dimitrov, *Physicochemical properties of materials for single flute end mill cutters*, International Journal of Scientific & Engineering Research (IJSER), Vol. 6, Issue 5, 2015, pp.359-360, ISSN 2229-5518.
- [9] Yalamanchili P. K., *ZrN based Nanostructured Hard Coatings Structure-Property Relationship*, Linköping University Sweden, ISSN: 0280-7971, 2014.
- [10] www.webdct.com/pdf/Biocompatible-Medical-PVD-Coating.pdf

DEPOSITION OF ZrN COATINGS BY MAGNETRON SPUTTERING IN VACUUM FURNACE

¹V. Dimitrova,
vkdd@abv.bg

¹M. Yordanov,
m_yordanov@tu-sofia.bg

²M. Nikolova,
mpnikolova@uni-ruse.bg

²V. Zaharieva
vzaharieva@uni-ruse.bg

¹ Technical University of Sofia, IPF – Sliven, 59 “Burgasko shosse” blvd., 8800 Sliven, BULGARIA

² University of Ruse, Faculty of Mechanical and Manufacturing Engineering, 8 “Studentska” str., 7017 Ruse, BULGARIA

Resume:

In the work by reactive magnetron sputtering in vacuum furnace were deposition of ZrN coating on HSS-Co5 and X25H20 steel substrates. By XRD, nanoindentation, Scratch-tests and metallographic analysis are defined the phase composition, texture, hardness, Young's modulus, the microstructure, adhesion and the thickness in a cross-section of the layers. After analyzing the results are made conclusions about the quality of the ZrN coatings and the influence of the substrate on their properties.

Keywords: ZrN, magnetron sputtering, wearresistant coatings, hardness, adhesion, microstructure.