

VYUŽITÍ PVD POVLAKŮ PRO FUNKČNĚ GRADOVANÉ MATERIÁLY

Jakub HORNÍK, Pavlína HÁJKOVÁ, Evgeniy ANISIMOV

Ústav materiálového inženýrství, fakulta strojní ČVUT v Praze, Karlovo nám. 13, 121 35, Praha 2, CZ, e-mail: jakub.hornik@fs.cvut.cz., pavlina.hajkova@fs.cvut.cz, evgeniy.anisimov@fs.cvut.cz

Abstrakt

Příspěvek se zabývá hodnocením vlastností povlaků nanášených metodou PVD na nástrojové oceli a žárově nanášené povlaky karbidu wolframu. Hodnoceny jsou vlastnosti povlaku CrN naneseného přímo na substrát a duplexního povlaku naneseného na plazmově nitridovanou vrstvu. Dále jsou hodnoceny vrstvy Ti a Cr deponované na žárový nástřík WC nebo Al₂O₃. Výsledky prokázaly, že nitridační vrstva má příznivý vliv na tvrdost a adhezi povlaku. PVD povlak je schopen zacelit otevřené póry do velikosti odpovídající jeho tloušťce. Práce je podkladem pro metodiku nanášení a hodnocení povlaků pro funkčně gradované materiály.

Fyzikální depozice z parní fáze (PVD) je rozšířená metoda pro tvorbu tenkých povlaků zejména na nástrojových ocelích. Hlavní výhodou tohoto způsobu je nízká teplota depozice. Nevýhodou tohoto typu povlaku je nižší adheze k podkladu. Výzkum v této oblasti lze rozdělit do dvou směrů. První z nich je přizpůsobení fyzikálních vlastností povlaku a podkladu, aby se dosáhlo podobných mechanických vlastností. Druhý směr se zaměřuje na úpravu podkladu, tj. zamezení křehkému praskání při vysokém zatížení [1]. Modifikace základního materiálu zahrnuje použití takového postupu zpracování, jež vede k dosažení maximální tvrdosti, což výrazně zvyšuje přilnavost povlaku. Povlaky PVD (obvykle CrN, TiN, AlTiN, WN) jsou důležitým ochranným prvkem proti oxidaci, teplotní expozici, opotřebení a korozi [2]. Současným trendem aplikace těchto povlaků je příprava funkčně gradovaných materiálů (FGM). Tyto systémy by mohly odstranit některé nevýhody konvenčně připravených povlaků (praskliny, špatná přilnavost). [2]. Pro výrobu kvalitního FGM jsou nutné informace o vlastnostech jednotlivých vrstev a povlaků.

Pro zkoumání jednotlivých vrstev, existuje řada metod hodnocení jako jsou např. scratch test [3,4], mikro a nanoindentace [5,6] a měření adheze (pin-on-disk) [7] a kvalitativní "Mercedes" test [8], atd.

Experimentální materiál

Pro účely porovnání vlastností povlaků CrN deponovaných bez mezivrstvy nebo nitridovanou vrstvu byly zvoleny oceli HS 6-5-2 (ČSN 41 9830, Vanadis 23) a X40CrMoV5-1 (ČSN 41 9554, Orvar Supreme). Materiál 19 830 je typickým zástupcem oceli používané při výrobě řezných nástrojů a 19 554 se nejčastěji používá k výrobě forem pro tlakové liti.

Tvrdost oceli Orvar po zakalení a popuštění byla 51,4 HRC, v případě oceli Vanadis byla dosažena tvrdost 64,2 HRC.

Zakalení proběhlo ve firmě Prikner – tepelné zpracování kovů s.r.o.. Vzorky byly kaleny ve vakuové peci TAV z teploty 1020 °C a třikrát popuštěny v ochranné atmosféře dusíku za teplot 580, 560 a 550 °C.

Použité podkladové keramické nástříky jsou definovány v tabulce 1.

Příprava vzorků a experimentální metody

Před samotným procesem povlakování byly vorky mechanicky očištěny od nečistot a oxidických vrstev vzniklých při tepelném zpracování. Následovně byly odmaštěny v ultrazvukové pračce a acetonu. Povlakovací procesy byly realizovány v komoře zařízení Flexicoat 850 (Hauser).

Tab. 1: Keramické podklady

Vzorek	Materiál	Typ	Úhel nanášení
WF 90	WC	na oceli	90°
WF 50	WC	na oceli	90°
Vzorek č. 1353	Al ₂ O ₃ +MgSiO ₃	na oceli	90°

Tab. 2: Parametry procesů

	Time [hours]	Temperature [°C]
Plasmová nitridace	3	530
Plazmové čištění	0,3	530
Cr	0,3	380
CrN	6	380

Tab. 3: Tloušťka nitridované vrstvy a povlaků

Duplexní povlak	CrN	4,27	μm
	Cr	0,28	μm
Pouze povlak	CrN	4,25	μm
	Cr	0,23	μm
Nitridovaná vrstva	Orvar Supreme	26,32	μm
	Vanadis 23	25,14	μm

Tab. 4: Parametry procesu depozice Ti a Cr

Process	Ti	Cr
Teplota [°C]	350	400
Čištění targetu [min]	11	11
Čištění povrchu vzorků [min]	20	20
Čas procesu povlakování [h]	3	7
Napětí [V]	75	85

Vzorky povlakované CrN byly rozděleny do třech skupin a to povlakované Cr-CrN, vzorky s plazmově nitridovnou vrstvou a následně povlakované Cr-CrN (duplexní povlak) a kontrolní plazmově nitridované vzorky. Mezipovlak Cr slouží ke zlepšení adheze CrN povlaku na oceli.

Parametry procesu jsou uvedeny v tabulce 2, dosažené tloušťky nitridované vrstvy a povlaků jsou shrnuty v tabulce 3.

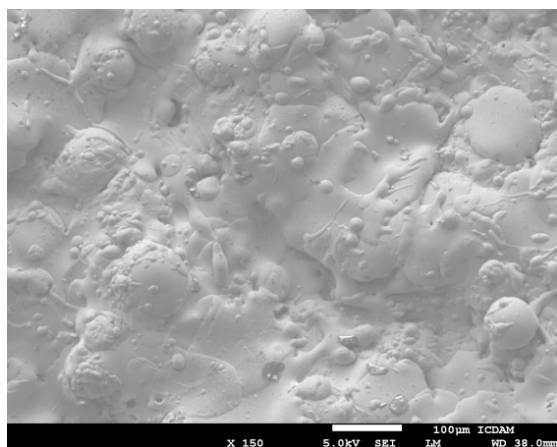
Celý proces povlakování keramiky Cr (čištění a depozice trval 11 hodin při teplotě 400 °C. Depozice Ti probíhala 5,5 hodiny při teplotě povlakování 350 °C. Parametry těchto procesů uvádí tabulka 4.

Kvalita povlaku a tloušťky deponovaných vrstev a povlaků byly hodnoceny v příčných řezech na metalografických výbrusech světelnou a řádkovací elektronovou mikroskopií; tvrdost povlaku byla hodnocena v případě nástrojových ocelí. Adheze byla ověřována pomocí Scratch testu a Mercedes testu.

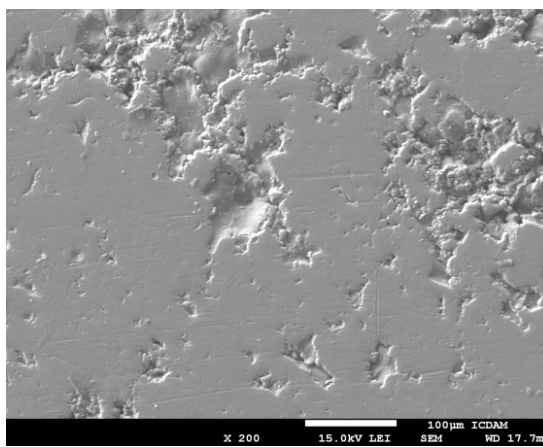
Tvrdost povlaků na nástrojových ocelích byla zjišťována měřením mikrotvrdosti a nanotvrdosti (H_{IT} 200 mN, zatížení / prodleva / odtížení 10 sec/5 sec/10 sec).

Výsledky a diskuse výsledků

Povlaky Cr i Ti dokonale pokrývají a kopírují povrch keramického podkladu neupravovaného i broušeného (obr. 1). Hodnocení na příčných řezech ukazuje na předpokládanou schopnost PVD povlaku zacelit póry pouze do velikosti odpovídající tloušťce deponovaného povlaku (obr. 2).

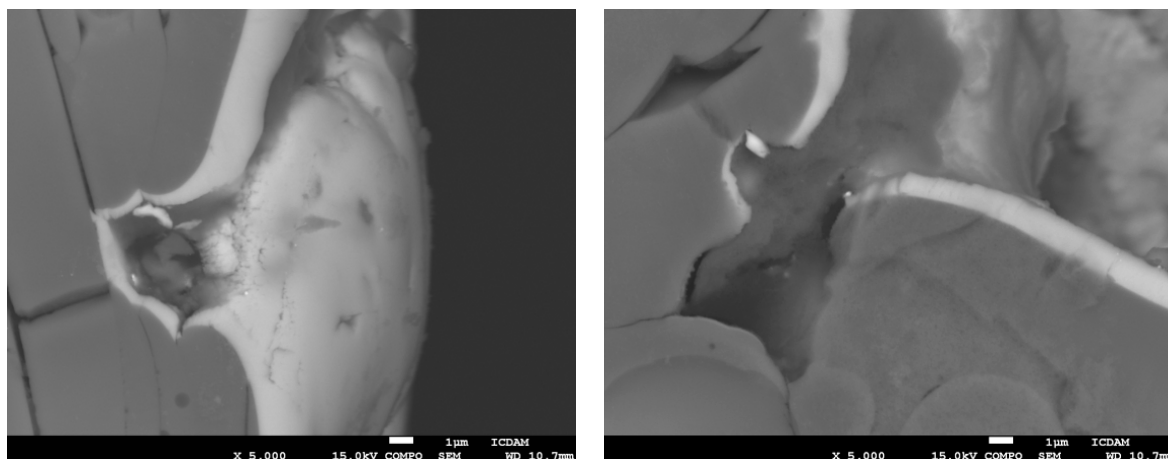


1353 Ti - nebroušeno



WF 90 Ti - broušeno

Obr. 2: Povrch vybraných vzorků povlakovaných Ti



Obr. 3: Příčný řez – vzorek 1353 Ti

Výsledky měření tvrdosti (tabulka 5) ukazují na vyšší hodnoty dosažené v případech duplexních povlaků u obou ocelí.

Tab. 5: Naměřené hodnoty nanotvrdosti, mikrotvrdosti a redukovaného modulu pružnosti

	H _{IT} [HV]	HV _{0,5}	Er [GPa]
Duplex CrN -Vanadis	1815	2046	244,4
Duplex CrN - Orvar	1923	2029	258,42
CrN- Vanadis	1788	1936	250,41
CrN - Orvar	1482	1431	198,54

Hodnocení adheze

Pro sledování adheze systému povlak – substrát byla použita vrypová zkouška „Scratch test“. Principem metody je plynule zatěžování indentoru, který se pohybuje rovnoběžně s rozhraním povlak – substrát. Při zkoušce přilnavosti vrypem byl použit diamantový hrot tvaru kužele s vrcholovým úhlem 120° a poloměrem špičky 0,2 mm. Při vyhodnocování stopy (obr. 4 - a,b,c,d) se sledují především čtyři oblasti při daném zatížení, které charakterizují kritické porušení vrstvy

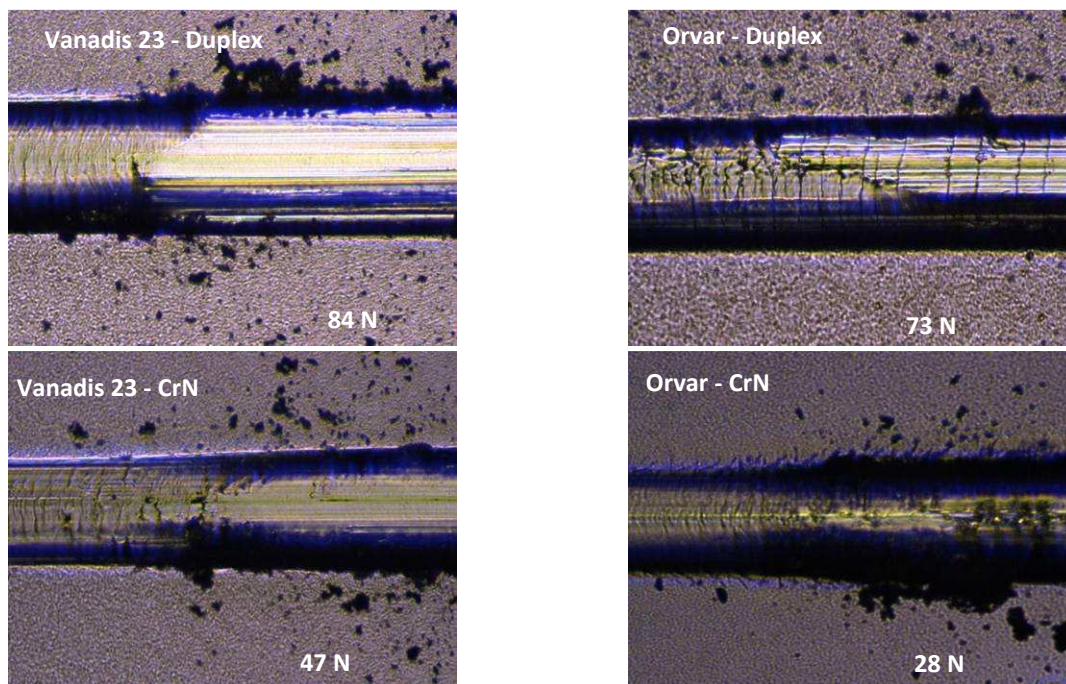
Lc1 první porušení povlaku - vznik trhlinek

Lc2 porušení povlaku většího rozsahu

Lc3 první adhezivní porušení povlaku - odhalení podložky

LS úplné odhalení podkladu

Parametry vrypové zkoušky: lineárně rostoucí zatížení, zátěž 1-100 N, rychlost zatěžování 49,5 N/min, rychlost posuvu 5 mm/min, dráha 10 mm



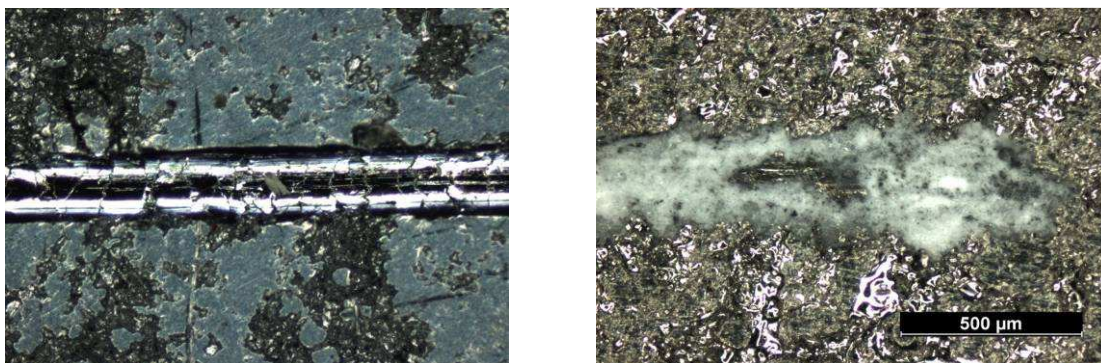
Obr. 4: Fotodokumentace stopy po vrypové zkoušce – povlaky CrN a maximální dosažené hodnoty zátěžné síly

Charakter porušení byl shodný pro oba typy povlaku CrN (duplexní i neduplexní). V oblasti Lc1 byl zaznamenán vznik rádiusových trhlin opačně orientovaných ke směru pohybu hrotu. V oblasti Lc2 již docházelo k drobnému vydrolování povlaku. Poškození povlaku při okraji stopy bylo zaznamenáno v oblastech Lc3 a LS. Pouze u povlaku CrN u oceli Orvar byl zaznamenán již v oblasti Lc1 vznik prasklin probíhajících napříč do oblasti mimo vryp. Síla určující celkovou delaminaci povlaku (kritická oblast Lc3) je pro duplexní povlaky shodná. Při porovnání zatížení (stejný typ oceli ale rozdílný typ povlaku) v jednotlivých kritických oblastech, lze zaznamenat vyšší zatížení u duplexního povlaku než u povlaku CrN (z 60 N na 80 N v oblasti LS).

V případě povlaků Ti a Cr nanesených na keramické podklady s neupravovaným povrchem nebylo vzhledem k jejich drsnosti hodnoceno. Na vzorcích upravených broušením na metalografickém papíru o zrnitosti #1000 nelze identifikovat jednotlivé oblasti, kde dochází k delaminaci vrstvy ani korektně určit působící sílu, z důvodu porézního povrchu. Ve všech případech byla měření negativně ovlivněna přechodem indentoru přes póry v keramickém povlaku. Také dochází k výraznému praskání systému, zejména vzorku č. 1353 (obr. 5).

Indentační zkouška – „Mercedes test“

Vnikací zkouška patří mezi velmi rozšířené metody sloužící ke zjišťování kvality spojení mezi povlakem a substrátem. Lze sledovat rozměry, rozvoj a charakter trhlin. Odpor proti šíření trhliny je měřítkem adheze. Vyhodnocení vtisku provádí přiřazením do jednotlivých kategorií s tzv. adhezním číslem, které charakterizuje stupeň popraskání či odloupení vrstvy. Kategorie (K1 až K6 a A1 až A6) jsou seřazeny sestupně, kde K1 znamená nejlepší adhezi a K6 nejhorší.

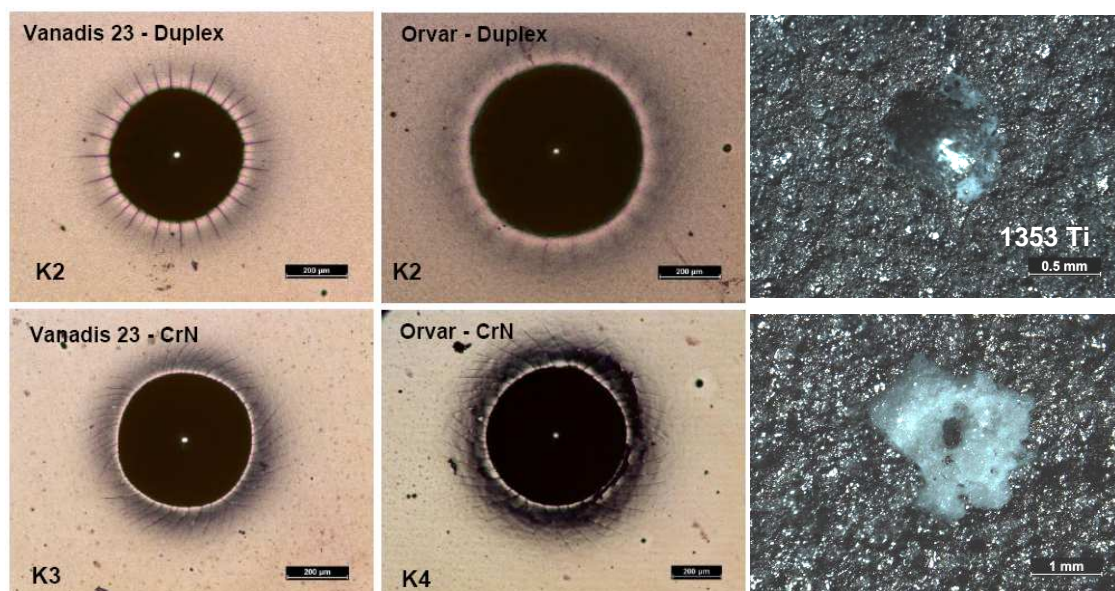


WF 50 - Cr

1353 Cr

Obr. 5: Povlak Cr – Scratch test

Výsledky Mercedes testu na nástrojových ocelích a porovnání s vybranými keramickými podložkami je dokumentováno na obr. 6.



Obr. 6: Výsledky Mercedes testu na nástrojových ocelích a povlaku Ti na keramice

Výsledky Mercedes testu na nástrojových ocelích jsou v dobré shodě s výsledky vrypové zkoušky. Duplexním povlakům u obou ocelí odpovídá vždy vyšší adhezní číslo.

V případě povlaků Cr a Ti na keramických podložkách se povlaky odlupují s různou intenzitou, avšak kategorizace do tříd v těchto případech není možná vzhledem k topografii povrchu. U broušených povrchů je odlupování povlaku méně intenzivní. Nejlepší se jeví povlak Cr na broušených WF vzorcích, nejhorších výsledků bylo dosaženo na podkladech z keramiky na bázi Al_2O_3 .

Závěry

Výsledky prokázaly, že nedostatečnou adhezi, otěruvzdornost a tvrdost povlaků je možné v případě nástrojových ocelí výrazně zlepšit aplikací duplexního povlakování. Je zřejmé, že nitridační vrstva má příznivý vliv jak na tvrdost, tak i na tribologické vlastnosti a adhezi povlaku CrN. Při posuzování duplexních povlaků na konkrétní oceli má nejlepší výsledné vlastnosti duplexní povlak na ledebertická oceli Vanadis.

PVD povlakování termických nástřiků nebo samonosných vrstev na bázi keramiky magnetronovou metodou dokonale pokrývá povrch podložky a dokáže zacelit póry do maximální velikosti odpovídající síle povlaku.

Použití obvyklých metod hodnocení soudržnosti a tvrdosti povlaků je v případě neupraveného povrchu nástřiku nevhodné, v případě úpravy povrchu broušením je vyhodnocování obtížné vzhledem k poréznímu charakteru nástřiků.

Problematicky se jeví i kombinace o vysokém rozdílu tvrdostí jako je tomu v případě povlaku Ti na podkladu na bázi Al_2O_3 , který vykazuje nejhorší výsledky adhezních testů.

Výsledky jsou podkladem pro metodiku přípravy a hodnocení vrstev a povlaků pro funkčně gradované materiály.

Poděkování

Příspěvek vznikl na půdě Inovačního centra a diagnostiky a aplikace materiálů na ČVUT v Praze - ICDAM (projekt OPPK CZ.2.16/3.1.00/21037) v rámci projektu GAČR P108/12/1872

LITERATURA

- [1] Hájková, P. et al.: Duplex coating of tool steel - structure, properties and devices. In: *METAL 2009 [CD-ROM]*. Ostrava: Tanger, 2009, s. 1-7. ISBN 978-80-87294-03-1.
- [2] Grainger, S., Blunt, J. *Engineering Coatings* (second ed) Woodhead Publishing LLD, Abingdon 1998
- [3] Sosnová, M., *Kluzné vrstvy a metody hodnocení adhezivně-kohezního a tribologického chování*. [online]. Pilsen: West bohemia university in Pilsen, 2006. URL:< http://ateam.zcu.cz/FRVS_zprava_dalsi_studium_sosnova.pdf >
- [4] EN 1071-3 *Advanced technical ceramics, Determination of adhesion and mechanical failure*.
- [5] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement using indentation experiments, *J. Mater. Research* 7 (6), 1992, p. 1564-1583
- [6] ČSN-EN-ISO 14577-4: *Metallic materials - Instrumented indentation test for hardness and materials parameters - Part 4: Test method for metallic and non-metallic coatings*, ČNI, 2007
- [7] Kříž, A.: *Komplexní vlastnosti řezných nástrojů s tenkými vrstvami nitridů kovů*. Habilitation thesis. ZČU Pilsen. 2005.
- [8] ASTM G 99-95a; *Standard test method for wear testing a Pin-on-Disk apparatus*