



Własności nanokompozytowych powłok TiAlSiN, CrAlSiN, AlTiCrN naniesionych w procesie PVD na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

K. Romańczuk ^a, K. Lukaszewicz ^b

^a Doktorant Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: christophoros.kr@polsl.pl

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład Technologii Procesów Materiałowych, Zarządzania i Technik Komputerowych w Materiałoznawstwie
e-mail: krzysztof.lukaszewicz@polsl.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań struktury i własności mechanicznych nanokompozytowych powłok naniesionych techniką PVD na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1. Badania wykonano na powłokach TiAlN, TiCN, AlSiCrN.

Abstract: This paper presents the research results on the structure and mechanical properties of nanocomposite coatings deposited by PVD methods on the X40CrMoV5-1 hot work tool steel substrates. The tests were carried out on TiAlSiN, CrAlSiN and AlTiCrN coatings.

Słowa kluczowe: PVD, powłoki nanokompozytowe, przyczepność, GDOS

1. WSTĘP

Dynamiczne tempo rozwoju techniki oraz ciągłe poszukiwanie nowych rozwiązań technologicznych dotyczy zarówno wytwarzanych produktów, jak również ochrony i uszlachetniania warstwy wierzchniej zapewniających wymagane własności użytkowe ich powierzchni w procesie wytwarzania i kształtowania. Nanokrystaliczne, a w szczególności nanokompozytowe powłoki nanoszone w procesie fizycznego osadzania z fazy gazowej stanowią obecnie jedną z bardziej interesujących oraz intensywnie poszukiwanych technologii ochrony i modyfikacji powierzchni produktów [1,2]. Wynika to głównie z lepszych własności w porównaniu do większości powłok konwencjonalnych oraz powłok starej generacji wytwarzanych w procesie PVD. Powłoki nanokompozytowe prezentują nową generację materiałów wykazujących wyjątkowe własności mechaniczne, elektryczne, magnetyczne oraz optyczne wynikające z unikalnej budowy krystalicznej tych

materiałów [3-5]. Na przestrzeni ostatnich kilku lat znacząco wzrosło zainteresowanie powłokami nanokompozytowymi z powodu dużych możliwości syntezy materiałów o szczególnych własnościach.

Główną ideą uzyskania wysokiej twardości powłok o strukturze nanokrystalicznej oraz wynikających z niej dobrych własności mechanicznych i wysokiej wytrzymałości, szczególnie w przypadku powłok nanokompozytowych jest ograniczenie możliwości powstawania i ruchu dyslokacji [6-8]. Struktura powłok nanokompozytowych składa się z krystalicznych faz o wysokiej wytrzymałości i wielkości ziarna $3\div 10$ nm, osadzonych w miękkiej amorficznej osnowie zapewniającej dużą ciągliwość, w której ziarna są odseparowane od siebie na odległość $1\div 3$ nm. Duża twardość i wytrzymałość tych powłok wynika z faktu, że ruch dyslokacji jest znoszony na małych ziarnach i przestrzeniach pomiędzy nimi co powoduje powstawanie niekoherentnych odkształceń. W przypadku gdy wielkość ziarn jest zredukowana do wielkości nanometrów, aktywność dyslokacji jako źródła ciągliwości materiału jest ograniczona. Ten typ powłok charakteryzuje również duża ilość granic ziarn z krystaliczną/amorficzną powierzchnią rozdziału faz ograniczającą powstawanie i rozwój pęknięć. Mechanizm ten wyjaśnia odporność na kruche pękanie powłok nanokompozytowych [9-10].

2. MATERIAŁ DO BADAŃ I METODYKA BADAŃ

Badania wykonano na próbkach ze stali stopowej narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 o składzie chemicznym podanym w tabelicy 1 i twardości 56 HRC (2,1 GPa) pokrytych w procesie PVD twardymi powłokami TiAlSiN, CrAlSiN, AlTiCrN. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości powierzchni próbki ze stali poddano szlifowaniu mechanicznemu oraz polerowaniu ($R_a=0,03$ μm).

Proces nanoszenia powłok realizowano w urządzeniu opartym na metodzie katodowego odparowania łukiem elektrycznym (cathodic arc evaporation - CAE). Do nanoszenia powłok użyto tarcz zawierających czyste metale (Cr, Ti), stop AlTi (67:33 at. %) oraz stop AlSi (88:12 wt. %). Ciśnienie bazowe wynosiło 5×10^{-4} Pa, temperatura nanoszenia powłok wynosiła 450°C. Parametry procesu nakładania powłok zestawiono w tabelicy 2.

Tablica 1.

Skład chemiczny stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Składniki	Skład chemiczny	
	Min	Max
Chrom	4,8	5,5
Fosfor	-	$\leq 0,03$
Krzem	0,8	1,2
Mangan	0,25	0,5
Molibden	1,2	1,5
Siarka	-	$\leq 0,03$
Wanad	0,8	1,15
Węgiel	0,35	0,42

Tablica 2.

Parametry procesu nanoszenia powłok

Rodzaj powłoki	Polaryzacja podłoża [V]	Natężenie prądu na katodzie [A]	Temperatura procesu [°C]	Ciśnienie w komorze pieca [Pa]
TiAlSiN	90	Ti ÷ 80 AlSi ÷ 120	450	2
CrAlSiN	60	Cr ÷ 70 AlSi ÷ 120	450	3
AlTiCrN	60	Cr ÷ 70 AlTi ÷ 120	450	2

Pomiarów grubości powłok naniesionych w procesie PVD dokonano wykorzystując metodę „kalotest”. Pomiary wykonano na urządzeniu własnej konstrukcji. W metodzie tej do utworzenia krateru wykorzystano obracającą kulkę stalową o średnicy 15 mm. Pomiędzy obracającą się kulką a powierzchnią próbki dostarczono diamentową zawieszynę. Pomiary grubości przeprowadzono przy użyciu mikroskopu świetlnego z wyskalowaną podziałką pomiarową.

Badania mikrotwardości naniesionych powłok przeprowadzono na ultramikrotwardościomierzu DUH 202 firmy Shimadzu wykorzystując metodę Vickersa. Pomiary prowadzono w trybie „obciążenie – odciążenie”, w którym następuje obciążenie wgłębnika zadaną siłą, utrzymanie obciążenia przez ustalony czas, po czym następuje odciążenie. Precyzyjny układ pomiarowy daje możliwość rejestracji głębokości tworzonego odcisku podczas obciążenia, jak również podczas odciążenia wgłębnika.

Badania przyczepności powłok do materiału podłoża wykonano metodą zarysowania (scratch test) na urządzeniu SCSEM REVETEST, w wyniku przemieszczenia diamentowego wgłębnika po powierzchni badanych próbek ze stopniowo wrastającym obciążeniem. Promieni zaokrąglenia diamentowego wgłębnika stosowanego w badaniach przyczepności metodą scratch test wynosi 200 μm . W trakcie wykonywania próby zarysowania metodą scratch test rejestrowano siłę tarcia, współczynnik tarcia, długość zarysowania wgłębnika oraz wartość emisji akustycznej. Obciążenie krytyczne L_C , przy którym następuje utrata przyczepności powłoki do materiału podłoża wyznaczono na podstawie zarejestrowanych wartości emisji akustycznej i siły tarcia oraz obserwacji na mikroskopie świetlnym LEICA MEF4A uszkodzeń powstałych podczas badań scratch test.

Zmiany stężenia chemicznego składników powłoki w kierunku prostopadłym do jej powierzchni oraz zmiany stężenia w strefie przejściowej pomiędzy powłoką i materiałem podłoża oceniono na podstawie badań w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS-75 QDP firmy Leco Instruments. W urządzeniu tym wykorzystano spektrometr ciągły równoczesny w układzie Pasche-Runge o ogniskowej 750 mm z holograficzną siatką o 2400 liniach na milimetr. Maksymalna głębokość analizy składu chemicznego wynosi 10 μm .

Skład fazowy badanych powłok określono z użyciem dyfraktometru Dron 2.0, stosując przefiltrowane promieniowanie rentgenowskie pochodzące z lampy o anodzie kobaltowej zasilanej napięciem 40 kV przy natężeniu prądu żarzenia 20 mA. Pomiarów dokonano w zakresie kątowym od 35° do 100°. Identyfikacji faz dokonano na podstawie kart ASTM.

Pomiaru wielkości ziarna w powłokach dokonano na podstawie refleksów pochodzących od płaszczyzn sieci krystalicznych faz wchodzących w skład badanych powłok otrzymanych

na dyfraktogramach rentgenowskich dla odpowiednich powłok. Wielkość ziarna określono korzystając z równania Scherrera.

Obserwację struktury przełomów powłok przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym SUPRA 25 firmy ZEISS wykorzystując do tworzenia obrazów detekcję elektronów wtórnych. Napięcie przyspieszające wynosiło 10 kV, natomiast powiększenie $5000 \div 10000\times$. Płytki przygotowano nacinając karby tarczą diamentową na urządzeniu firmy STRUERS, a następnie przed łamaniem oziębiono je w ciekłym azocie w celu wyeliminowania odkształcenia plastycznego i zapewnienia kruchego charakteru tworzonego przełomu.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W celu zbadania grubości wytworzonych powłok TiAlSiN, CrAlSiN, AlTiCrN, metodą „kalotest” dokonano pomiarów charakterystycznych wielkości krateru utworzonego na powierzchni badanej próbki przy użyciu mikroskopu świetlnego. Na podstawie pomiarów określono średnie grubości poszczególnych powłok (rys. 1). Największą grubość wykazuje powłoka CrAlSiN – jej średnia wartość wynosi $2,9 \mu\text{m}$, natomiast najmniejszą grubość wykazuje powłoka TiAlSiN – $2,2 \mu\text{m}$. Wyniki pomiarów grubości badanych powłok przedstawiono w tablicy 3.



Rys. 1. Charakterystyczny krater powstały w czasie badania grubości powłok metodą „kalotest” na powierzchni powłoki CrAlSiN

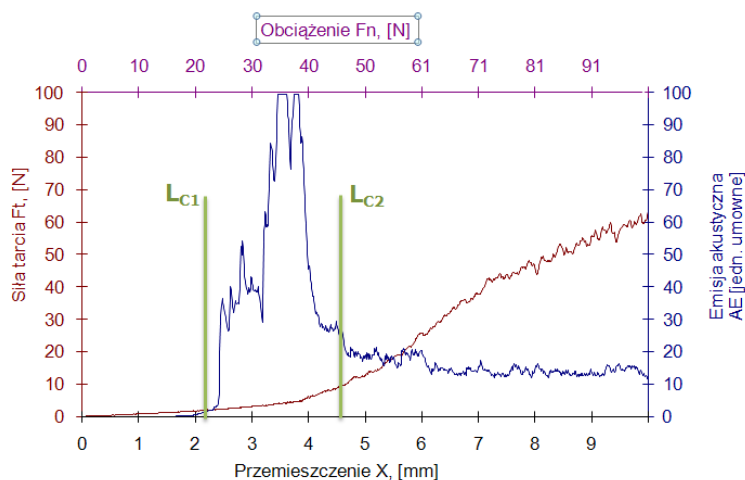
W wyniku przeprowadzonych badań twardości stwierdzono, że podłoże ze stali X40CrMov5-1 bez powłoki ma twardość równą $2,1 \text{ GPa}$ (około 2150 HV). Naniesienie na powierzchnię stali powłok PVD w sposób znaczący powoduje wzrost twardości warstwy wierzchniej, zawierającej się w zakresie 4000 do 4200 HV . Badania mikrotwardości wykazały, że największą twardością wynoszącą 4200 HV charakteryzują się powłoki CrAlSiN i AlTiCrN. Najmniejszą twardość wykazuje powłoka TiAlSiN - 4000 HV (tabl. 3).

Tablica 3.

Zestawienie własności mechanicznych badanych powłok

Powłoka	Średnia grubość powłoki [μm]	Mikrotwardość [HV]	Obciążenie krytyczne L_{C1} [N]	Obciążenie krytyczne L_{C2} [N]	Wielkość ziarna [nm]
TiAlSiN	2,2	4000	22	46	37
CrAlSiN	2,9	4200	20	49	25
AlTiCrN	2,3	4200	33	54	17

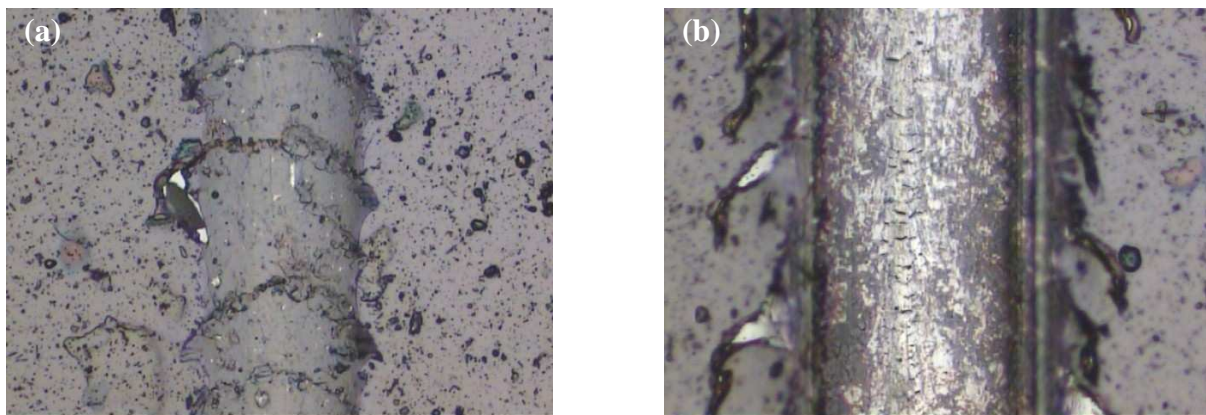
Metodą zarysowania („scratch test”) wyznaczono wartości obciążenia krytycznego L_{C1} oraz L_{C2} . W celu ustalenia charakteru uszkodzenia odpowiedzialnego za powstawanie przyrostu natężenia emisji akustycznej, wykonano badania rys utworzonych w trakcie testu na mikroskopie świetlnym sprzężonym z urządzeniem pomiarowym, określając wartość obciążenia krytycznego L_{C1} oraz L_{C2} (rys. 2, 3). Badania przyczepności powłok do materiału podłoża metodą scratch test wykazały, że powłoką, która wykazuje największą adhezję do stali X40CrMoV5-1 jest powłoka AlTiCrN. Wartość siły obciążenia krytycznego L_{C2} wynosiła 54 N. Najmniejszą przyczepność do materiału podłoża wykazuje powłoka TiAlSiN. W tym przypadku wartość siły obciążenia krytycznego L_{C2} wynosi 46 N (tabl. 3).



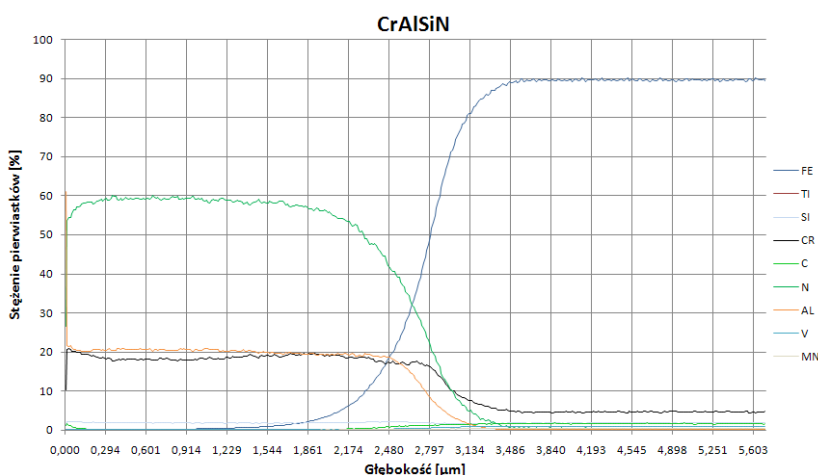
Rys. 2. Wykres zależności emisji akustycznej (AE) i siły tarcia F_t od długości zarysowania dla powłoki TiAlSiN naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

Badania z użyciem spektrometru optycznego wyładowania jarzeniowego GDOS wskazują na występowanie strefy (warstwy) przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką wpływającej na polepszenie przyczepności nanoszonych powłok do podłoża. W warstwie przejściowej od powierzchni powłok następuje zwiększenie się stężenia pierwiastków wchodzących w skład podłoża, przy równoczesnym gwałtownie zmniejszającym się stężeniu pierwiastków tworzących powłoki. Przykładowy wykres

przedstawiający zmiany stężenia składników powłok oraz materiału podłoża wykonane w spektrometrze optycznym wyładowania jarzeniowego GDOS przedstawiono na rys. 4.

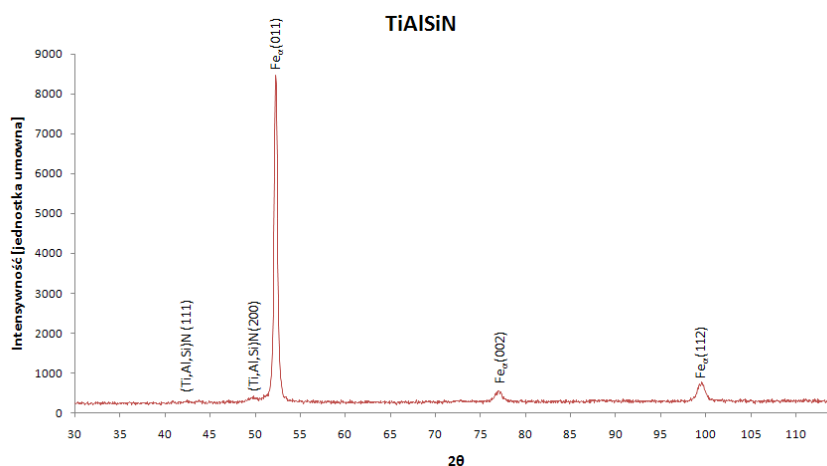


Rys. 3. Ślady wglębienia powstałe podczas próby adhezji metodą „scratch test” na powierzchni powłoki TiAlSiN naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 przy obciążeniu: a) $L_{C1} = 22$ N, b) $L_{C2} = 46$ N

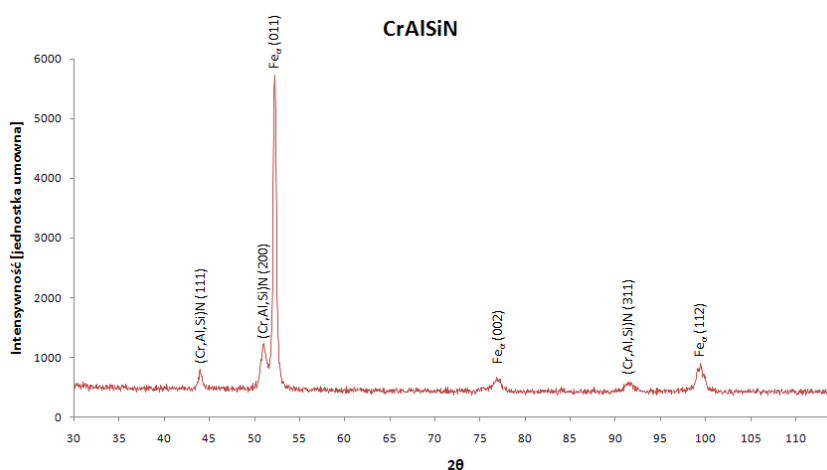


Rys. 4. Zmiany stężenia składników powłoki CrAlSiN oraz materiału podłoża ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 analizowanych w spektrometrze GDOS

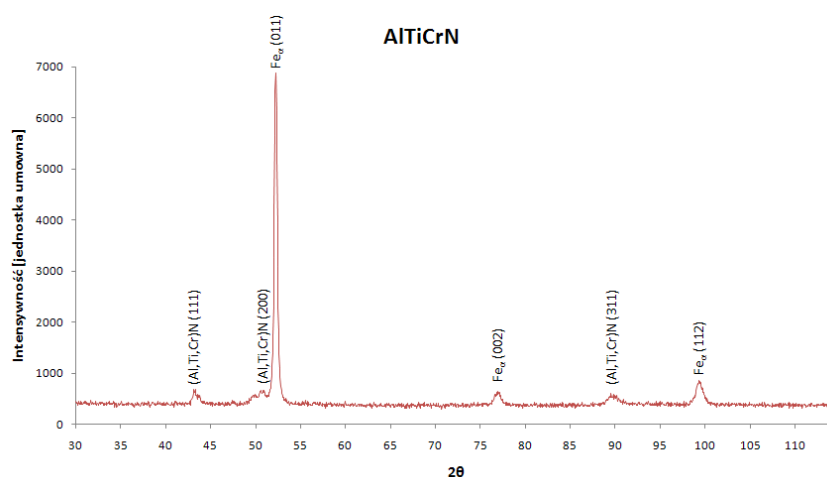
W celu identyfikacji składu fazowego badanych nanokompozytowych powłok naniesionych na podłożu ze stali X40CrMoV5-1 przeprowadzono rentgenowską analizę fazową jakościową. Uzyskane dyfraktogramy przedstawiono na rysunkach 5÷7. Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej badanych próbek stwierdzono występowanie w powłokach tylko faz typu fcc. W badanych powłokach heksagonalna faza AlN o strukturze wurcytu nie została ujawniona, co może być spowodowane małą zawartością aluminium w badanych powłokach. W wyniku badań stwierdzono, że występujące w powłokach fazy wykazują największą intensywność refleksów pochodzących od płaszczyzn (111) i (200).



Rys. 5. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki TiAlSiN



Rys. 6. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki CrAlSiN



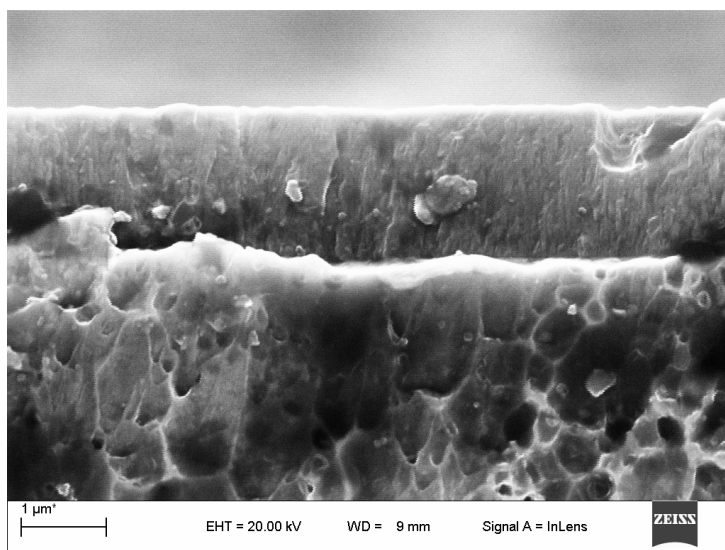
Rys. 7. Dyfraktogram rentgenowskiej analizy fazowej jakościowej powłoki AlTiCrN

Badania fraktograficzne przełomów powłok wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym wykazują ich zwartą strukturę, bez większych defektów i rozwarstwień

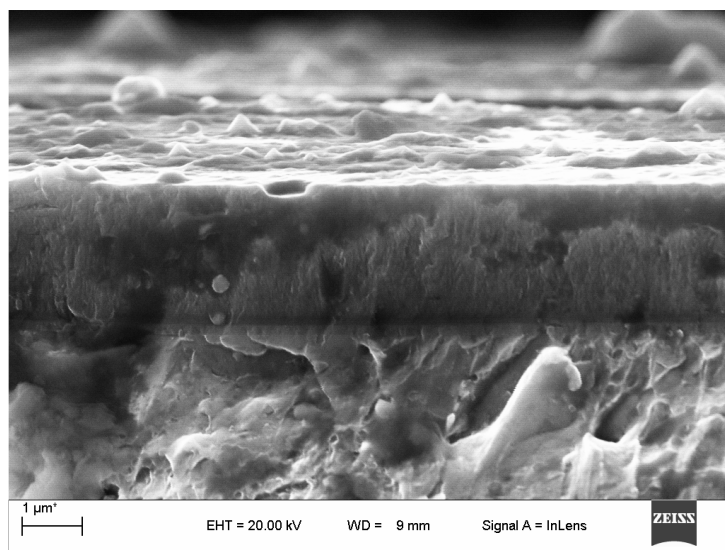
(rys. 8÷10). Powłoki TiAlSiN oraz CrAlSiN wykazują strukturę gęsto upakowaną. Natomiast w przypadku powłoki AlTiCrN widoczna jest struktura kolumnowa.

Morfologia powierzchni powłok wytworzonych na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1 cechuje się niejednorodnością związaną z występowaniem na powierzchni licznych cząstek w postaci kropelek, co spowodowane jest istotą procesu ich osadzania (rys. 11).

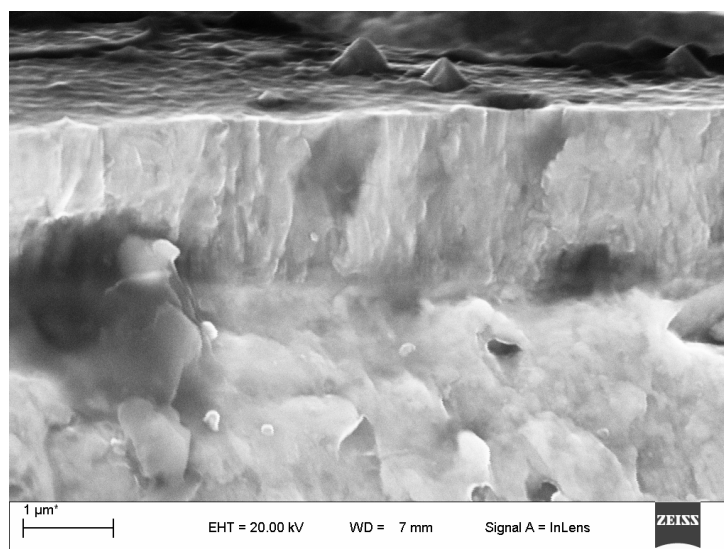
Badania wielkości krystalitów występujących w powłokach przeprowadzono metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Wartości te przedstawiono w tabelicy 3. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono, że powłoki zbudowane są z drobnych krystalitów. Ich wielkość zawiera się w przedziale 17÷37 nm.



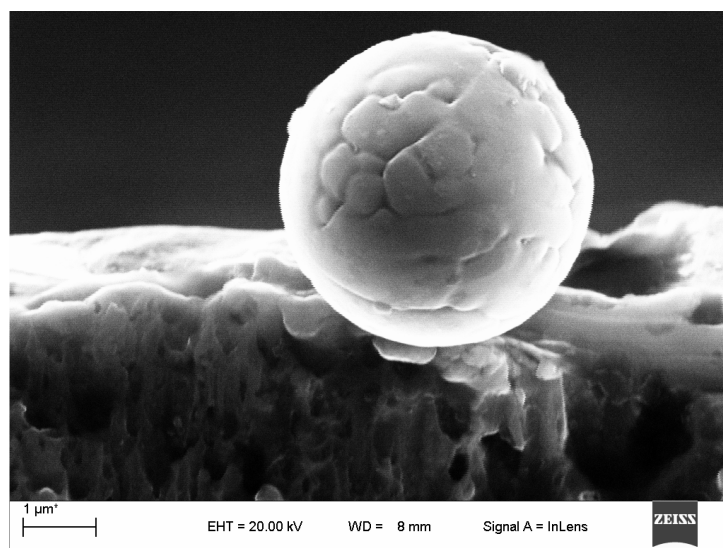
Rys. 8. Struktura powłoki TiAlSiN naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Rys. 9. Struktura powłoki CrAlSiN naniesionej na podłożu ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Rys. 10. Struktura powłoki AlTiCrN naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1



Rys. 11. Morfologia powierzchni powłoki TiAlSiN naniesionej na podłoże ze stali narzędziowej do pracy na gorąco X40CrMoV5-1

4. PODSUMOWANIE

Nanokompozytowe powłoki nanoszone w procesach PVD są coraz powszechniej stosowane przy wytwarzaniu narzędzi o wysokiej wydajności. Dzięki swoim własnościom mechanicznym i tribologicznym nadają się one doskonale jako warstwy przeciwzużyciowe nanoszone na ich powierzchnię.

Badania mikrotwardości wykazały, że najtwardsze powłoki (CrAlSiN i AlTiCrN) osiągają twardość 4200 HV. Na podstawie badań przyczepności powłok do materiału podłoża metodą „scratch test” stwierdzono, że powłoką, która najlepiej przylega do stali X40CrMoV5-1 jest

powłoka AlTiCrN. Wartość siły obciążenia krytycznego L_{C2} wynosiła 54 N. Badania w spektrometrze GDOS wskazują na występowanie strefy przejściowej pomiędzy materiałem podłoża a powłoką wpływającej na dobrą przyczepności nanoszonych powłok do podłoża. Na podstawie badań wielkości ziarn stwierdzono, że powłoki zbudowane są z drobnych krystalitów. Ich wielkość wynosi $17 \div 37$ nm w zależności od rodzaju powłoki.

Porównując własności powłok konwencjonalnych i nanokompozytowych otrzymanych w procesach PVD, można zauważyć, że poszczególne własności mechaniczne i użytkowe, w szczególności twardość i odporność na zużycie osiągają większe wartości w przypadku powłok nanokompozytowych, co jest niewątpliwie związane z mniejszą wielkością ziarn. Dlatego ich stosowanie wydaje się być bardziej uzasadnione z technologicznego punktu widzenia. Stąd uzyskanie wysokich własności nanoszonych powłok, ich dobrej przyczepności do materiału podłoża oraz szukanie nowych rozwiązań jest warunkiem osiągnięcia coraz lepszych wyników w tej dziedzinie.

LITERATURA

1. S.C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Materials Science and Engineering R* 45 (2004) 1.
2. H. Gleiter, Nanostructured materials: basic concept and microstructure, *Acta Metallurgica* 48 (2000) 1.
3. S. Veprek, A.S. Argon, Mechanical properties of superhard nanocomposites, *Surface and Coatings Technology* 146-147 (2001) 175.
4. K. Saito, M. Sano, S. Okabe, S. Sugiyama, K. Ogawa, Microcrystalline silicon solar cells fabricated by VHF plasma CVD method, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 565.
5. F. Mazaleyrat, L.K. Varga, Ferromagnetic nanocomposites, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 215-216 (2000) 253.
6. P. Holubar, M. Jilek, M. Sima, Present and possible future applications of superhard nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 133-134 (2000) 145.
7. D. Rafaja, A. Poklad, V. Klemm, G. Schreiber, D. Heger, M. Sima, Microstructure and hardness of nanocrystallite $Ti_{1-x-y}Al_xSi_yN$ thin films, *Materials Science and Engineering A* 462 (2007) 279.
8. S. Carvalho, E. Ribeiro, L. Rebouta, C. Tavares, J.P. Mendonca, A. Caetano Monteiro, N.J.M. Carvalho, J. Th. M. De Hosson, A. Cavaleiro, Microstructure, mechanical properties and cutting performance of superhard (Ti,Al,Si)N nanocomposite films grown by d.c. reactive magnetron sputtering, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 459.
9. S. Veprek, S. Reiprich, A concept for the design of novel superhard coatings, *Thin Solid Films* 268 (1995) 64.
10. S. Veprek, M. Hausmann, S. Reiprich, L. Shizhi, J. Dian, Novel thermodynamically stable and oxidation resistant superhard coating materials, *Surface and Coatings Technology* 86-87 (1996) 394.