

TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE (I. del)

Peter Panjan, Boris Navinšek in Anton Žabkar, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Hard protective coatings

ABSTRACT

Hard protective coatings are becoming increasingly important for many applications. They are used for protection against wear and corrosion at extreme operating conditions (such as elevated temperatures and corrosive environments). Hard coatings include a wide range of metals and ceramics materials. In the first part we will describe the hard coatings and substrate materials and their basic physical and chemical properties.

POVZETEK

Trde zaščitne prevleke postajajo vse pomebnije za številne primere uporabe. Lahko jih uporabimo za zaščito pred obrabo in korozijo v najbolj ekstremnih pogojih dela (pri povišani temperaturi, delo v korozivnih medijih). Trde zaščitne prevleke vključujejo številne kovinske in keramične materiale. V prvem delu bomo opisali vrste trdih materialov in ustrezne materiale podlag, ter njihove osnovne fizikalno-kemijske lastnosti.

1 Uvod

Pri obdelavi materialov so orodja izpostavljena izredno hudim toplotnim in mehanskim obremenitvam. Rezilni rob orodja se v nekaterih primerih segreje tudi na temperaturo 800°C, mehanske obremenitve pa lahko presežejo njihovo lomno trdnost. Orodja narejena iz klasičnih materialov zato pogosto niso uporabna za obdelavo trdih in žilavih materialov. Če orodja oplemenitimo s trdimi zaščitnimi prevlekami (TiN, TiCN, TiAlN, CrN, ..), dobijo povsem nove lastnosti in omogočajo obdelavo materialov, ki jim prej nismo bili kos /1/.

Oplemenjenje površin orodij s trdimi zaščitnimi prevlekami, ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD), ni nova ideja. Že dolga desetletja so v rabi različni postopki za zaščito in poboljšanje lastnosti površin, kot so trdo kromanje, žarjenje v reaktivni atmosferi (nitiranje in karbonitriranje), nitiranje v plazmi, anodna oksidacija, boriranje in vanadiranje ter še mnogi drugi. Osnova teh postopkov so bodisi elektroliza, difuzija ali kemijske reakcije, skratka procesi, ki vodijo do spremembe sestave in strukture osnovnega materiala, kar pa ni zaželeno. Izboljšanje kvalitete (vzdržljivosti) orodij, ki jo dosežemo s temi postopki, je največ nekaj deset procentov, medtem ko dobimo s trdimi prevlekami tudi do desetkrat večjo vzdržljivost orodja.

Če se za trenutek ozremo v zgodovino orodjarstva, potem moramo povedati, da je prišlo do prvega večjega napredka na tem področju konec 19. stoletja, ko so se pojavila hitrorezna jekla. Nov velik napredek je bil dosežen, ko so se pojavili trdi kovinski materiali (to so nitridi in karbidi kovin 4., 5. in 6. prehodne skupine periodnega sistema). Začetki teh raziskav segajo v dvajseta leta tega stoletja. Konec šestdesetih let so se pojavile prve TiN in TiC trde prevleke, ki so jih pripravili s kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD). Visoka

temperatura nanašanja (1000°C) je omejila uporabo te tehnologije le na orodja iz karbidne trdine. Konec sedemdesetih let pa je razvoj vakuumskega nanašanja TiN trdih prevlek omogočil njihovo industrijsko uporabo. S tem so se odprle možnosti oplemenitenja orodij iz hitroreznega in drugih jekel, ki brez škode prenesejo segrevanje do 500°C. Razvoj na tem področju še ni končan; v uporabo prihajajo nove vrste zaščitnih prevlek: TiAlN, CrN, BN, diamantu podobne prevleke itd. Tudi razvoj orodnih materialov prinaša nove, boljše materiale, kot so sintrana jekla (npr. ASP, Uddeholm), kermeti.

2 Izbira materialov za orodja

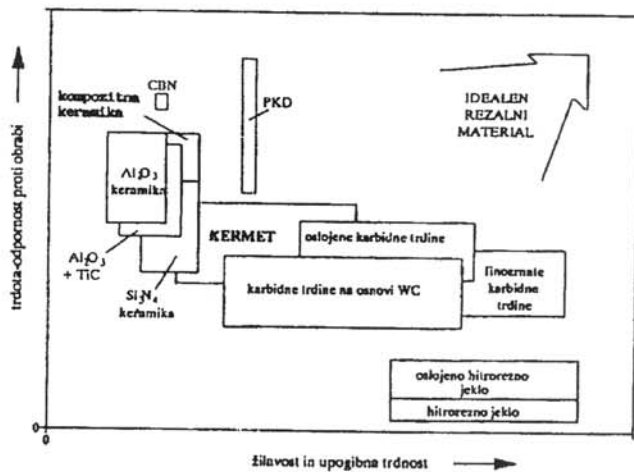
Zahteve, ki jih postavljamo pri izbiri orodnih materialov so naslednje: velika trdota (pri sobni in povišani temperaturi), velika žilavost in upogibna trdnost, kemijska inertnost (da ne pride do oksidacije, difuzije in s tem navarjanja materiala obdelovanca na orodje). Naštete zahteve se med seboj izključujejo, tako da je težko narediti idealen, tj. univerzalno uporaben material za orodja. Material za določeno orodje zato izberemo tako, da upoštevamo optimalno kombinacijo lastnosti. Pregled obrabno odpornih materialov je glede na njihove mehanske lastnosti prikazan na sliki 1 /1,2/. Glede zahteve strojniške obdelave (globina odrezavanja oz. podajanje in hitrost rezanja) so področja uporabe različno odpornih prevlek prikazana na sliki 2 /1,3/.

Večina orodij iz velikoserijske proizvodnje, kot so: vijačni svedri, navojna vrezila, povrtala, frezala, orodja za ozobljenje, žage, skobeljni noži itd. je izdelana iz hitoreznih jekel^{*1}, le majhne del iz karbidnih trdin in ASP jekel /1,4/. Poleg izbire jekla je pri izdelavi orodja pomembna pravilna toplotna (kaljenje in zlasti popuščanje) in mehanska obdelava /4,5/. Hitrorezna jekla popuščamo pri temperaturah nad 500°C. Rezne ploščice (za struženje) so iz različnih vrst karbidnih trdin^{*2} (P,K,M) ter keramičnih materialov (kermeti^{*3}, TiC, Al₂O₃, Si₃N₄) /1,6,7/. Orodja, ki so namenjena za specifične primere uporabe (štance, prebijala, orodja za hladno preoblikovanje, vlečne matrice in orodja za globoki vlek), pa orodjarji najpogosteje izdelajo iz klasičnih orodnih jekel vrste OCR 12 (4150, 4650 in 4850) /1,5/.

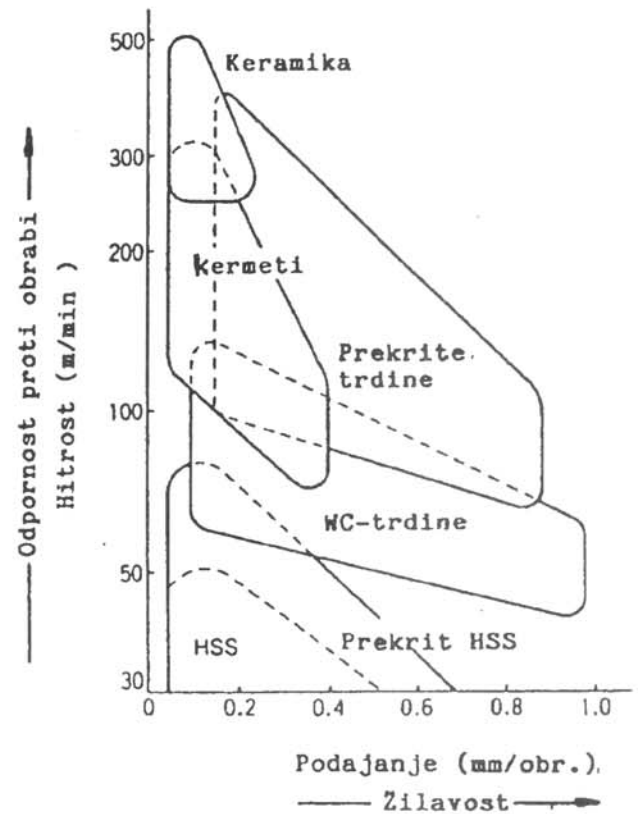
^{*1} Hitrorezna jekla so visokolegirane zlitine Ni, Fe, Cr, Co, Mo, V, .. Legirni elementi imajo različne vloge; Ni in Mn izboljšata prekaljivost jekla, Co izboljša trdnost pri povišani temperaturi, karbidi legirnih elementov (CrC, WC, MoC, VC, ..) prispevajo k obrabni obstojnosti jekel.

^{*2} Karbidne trdine vsebujejo karbidna zrna WC (tudi TiC ali TaNbC) v kobaltovem vezivu.

^{*3} Kermeti so materiali sestavljeni iz keramične faze (TiC, TiN, ..) in kovinskega veziva



Slika 1. Pregled obrabno odpornih materialov glede na njihove mehanske lastnosti [1,2]



Slika 2. Področja uporabnosti različnih obrabno odpornih materialov [1,3]

Tabela 1: Mehanske in termične lastnosti trdih materialov [8].

| Material | Temperatura tališča (°C) | Trdnost (HV) | Youngov modul (kN/mm ²) | Koeficient termičnega raztežka (10 ⁻⁶ /K) | Toplotna prevodnost (W/mK) | Lomna žilavost (MPa m ^{7/2}) |
|----------------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------|
| Ionski trdi materiali | | | | | | |
| Al ₂ O ₃ | 2047 | 2100 | 400 | 6.5 | 25 | 3.5 |
| TiO ₂ | 1867 | 1100 | 200 | 9.0 | 9.0 | |
| ZrO ₂ | 2710 | 1200 | 200 | 8.0 | 1.5 | 4-12 |
| Kovalentni trdi materiali | | | | | | |
| C (diamant) | 3800 | ~8000 | 1050 | 1 | 1100 | |
| BN | 2730 | ~5000 | 440 | | | |
| SiC | 2760 | 2600 | 480 | 5.3 | 84 | 3 |
| AlN | 2250 | 1200 | 350 | 5.7 | | |
| Kovinski trdi materiali | | | | | | |
| TiB ₂ | 3225 | 3000 | 560 | 7.8 | 30 | |
| TiC | 3067 | 2800 | 460 | 8.3 | 34 | 0.46 |
| TiN | 2950 | 2100 | 590 | 9.3 | 30 | |
| WC | 2776 | 2300 | 720 | 4.0 | 35 | |
| Podlage | | | | | | |
| Hitrorežno jeklo | 1400 | 900 | 250 | 14 | 30 | 50-170 |
| Karbidna trdnina (WC-6%Co) | | 1500 | 640 | 5.4 | 80 | 11.4 |
| Ni-superzlitine | 1280 | | 214 | 12 | 62 | >100 |

3 Izbira trdih prevlek

Materiale, ki pridejo v poštev za pripravo trdih zaščitnih prevlek, lahko razdelimo glede na naravo njihovih kemijskih vezi na tri skupine /8,9/:

- ionske (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Cr_2O_3 , ...),
- kovalentne (boridi, karbidi in nitridi Al, Si in B, kakor tudi diamant) in
- kovinske trde materiale (boridi, karbidi in nitridi prehodnih kovin, kot npr.: TiB_2 , TiC , TiN , ZrN).

Naštete materiale uvrščamo med t.i. keramične materiale. Sem spadajo tudi kermeti, ki so tudi potencialni kandidati za trde prevleke. Značilne mehanske in termične lastnosti pomembnejših trdih materialov so zbrane v tabeli 1. Za primerjavo so dodane še vrednosti za nekatere vrste podlag.

Tako kot imajo zlitine kovin boljše (mehanske) lastnosti kot posamične komponente, lahko tudi lastnosti spojin prehodnih kovin izboljšamo z mešanjem različnih binarnih karbidov in nitridov. Substitucijo lahko naredimo na mestih, ki jih v kristalni strukturi zasedajo kovinski atomi (npr. $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}\text{C}$), ali pa intersticijski atomi (npr. $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$). Predmet raziskav so tudi bolj komplicirani sistemi, kot npr. Ti-V-C-N . Večkomponentne trde prevleke, ki jih pripravimo na tak način, so v splošnem trše, bolj odporne na obrabo, adhezija plasti je boljša, žilavost pa večja kot pri enofaznih sistemih.

Tudi z večplastnimi strukturami trdih prevlek pogosto izboljšamo njihove lastnosti. V takem sistemu ima vsaka plast specifično vlogo, kot npr. izboljšanje adhezije, abrazijske, korozijske in oksidacijske odpornosti, lahko pa delujejo tudi kot difuzijske zapore.

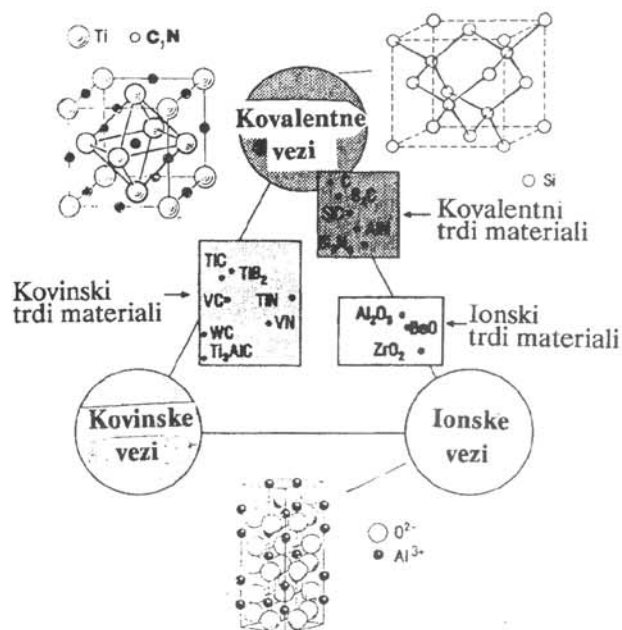
Komercialno so danes v uporabi poleg TiN trdih prevlek, ki predstavljajo 70% svetovne proizvodnje trdih prevlek, še TiCN , TiAlN , CrN in DLC (diamantu podobne prevleke). Posamezne vrste prevlek so bile razvite za posebne vrste uporabe.

4 Fizikalno-kemijske lastnosti trdih prevlek

Trde zaščitne prevleke imajo zelo zanimive mehanske, električne in optične lastnosti. To so ekstremno trdi materiali, kemijsko inertni, termično stabilni, dobri električni in toplotni prevodniki in nekateri med njimi so celo superprevodniki. Ta, za prakso izjemno ugodna kombinacija lastnosti trdih prevlek, ima seveda svoje ozadje v posebnostih njihove kristalne in elektronske strukture.

Po veliki trdoti, visoki temperaturi tališča, krhkosti so podobne materialom s kovalentnimi vezmi, medtem ko jih lahko po nekaterih drugih lastnostih (dobra električna in toplotna prevodnost, superprevodnost, kovinski sijaj) uvrščamo med kovine. Taka kombinacija lastnosti prevlek je posledica tega, da delujejo med kovinskimi in dušikovimi atomi hkrati kovalentne, kovinske in ionske vezi. Obstoj takšne kombinacije vezi je povezan z elektronsko strukturo teh materialov.

Strukturo elektronskih pasov lahko spreminjamo npr. s sestavo (stehiometrijo), z dodajanjem dopirnih elementov in nekaterimi drugimi parametri priprave plasti.



Slika 3. Skupina "keramičnih" materialov in značilne strukture v odvisnosti od vrste kemijske vezi /10/

Razmerje med stopnjo kovalentne, kovinske in ionske vezi (slika 3), je različno za različne vrste trdih prevlek, iz česar izvirajo tudi različne fizikalne lastnosti. Tako npr. v treh spojinah: TiO_2 , TiN in TiC stopnja kovalentnosti vezi narašča, od TiO_2 proti TiC ; v isti smeri narašča tudi trdota materialov. TiN , ZrN in CrN kristalizirajo tako kot večina kovin v ploskovno centrirani kubični strukturi (slika 3). Pri tem so razdalje med atomi najmanjše in je zato takšna struktura najbolj gosta. Vsak atom dušika je v središču oktaedra, katerega ogljišča sestavljajo kovinski atomi in obratno.

(nadaljevanje prihodnjic)

Literatura

- 1/ B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1993
- 2/ H. Holleck, The constitution as the basis for recent and future development of wear resistant materials, Ed. N.R. Comins, J.B. Clark, Pergamon Press, 1982
- 3/ M. Tobioka et al., Refr.&Hard Mat., 10 (1991) 211
- 4/ L. Kosec, Zbornik predavanj "Trde zaščitne prevleke" (ured. B.Navinšek), Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1987, 307
- 5/ J. Pšeničnik, Splošna navodila za izbiro jekel v orodjarnah, Železarna Ravne, 1989
- 6/ S. Novak in M. Komac, Zbornik predavanj "Trde zaščitne prevleke" (ured. B.Navinšek), Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1987, 93
- 7/ M. Sokovič, B. Navinšek and S. Novak, Improvement of cermet performance by TiN (PVD) coating, Proceedings of "Third international conference on advanced manufacturing systems and technology, AMST'93", Udine (v tisku)
- 8/ Milton Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, 1992
- 9/ B. Bhushan and B.K. Gupta, Handbook of tribology, McGraw-Hill, 1991
- 10/ H. Holleck, Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 245