

TRDE ZAŠČITNE PREVLEKE (II. del)

P. Panjan, B. Navinšek, A. Žabkar in A. Cvelbar, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 61111 Ljubljana

Hard protective coatings

ABSTRACT

In the second part of the article we describe the hardness and the adhesion of hard protective coatings. A detailed understanding of these properties and their technological importance are discussed.

POVZETEK

V drugem delu tega prispevka podrobneje obravnavamo trdoto in oprijemljivost (adhezijo) trdih zaščitnih prevlek in na kratko opisujemo njihov tehnološki pomen.

1 Uvod

V prejšnjem prispevku smo pokazali, da je velika trdota trdih zaščitnih prevlek, povezana s stopnjo kovalentnosti medatomskih vezi. To trditev bomo v nadaljevanju podrobneje utemeljili. Ker merimo trdoto prevlek z metodo odtisa zelo trde konice, moramo pri interpretaciji rezultatov upoštevati tudi procese plastične deformacije. Na te procese pa odločilno vplivajo mikrostrukturne lastnosti plasti (tj. povprečna velikost kristalnih zrn, mikrorazpoke, struktura mej, tekstura), nečistoče v plasti in prisotnost metastabilnih struktur.

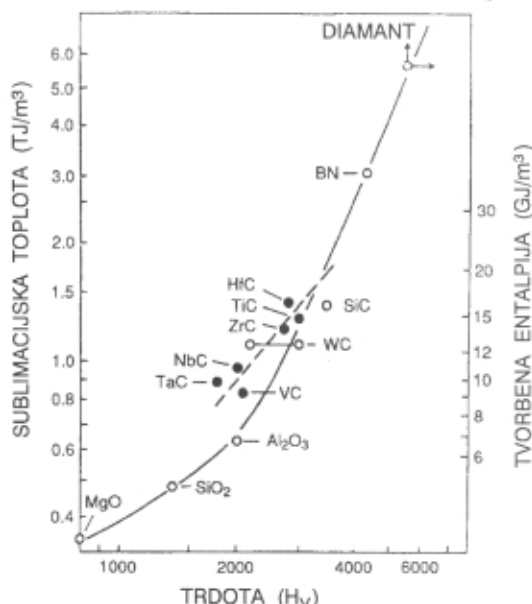
Merilo kvalitete in uporabnosti trdih prevlek je tudi njihova oprijemljivost na podlago. V nadaljevanju bomo zato podrobneje opisali mejo podlaga-prevleka in razložili kakšen je vpliv parametrov priprave prevleke na njeno oprijemljivost.

2 Trdota

Velika trdota je ena tistih lastnosti trdih zaščitnih prevlek, ki jo v praksi s pridom izkoriščamo. Od nje je odvisna obrabna odpornost materiala (orodja), vpliva pa tudi na trenje in mazanje /1/. Obrabo materialov, ki so v kontaktu (npr. orodje med rezanjem ali preoblikovanjem neke kovine) lahko zmanjšamo, če povečamo njihovo trdoto /1/. Obraba na enoto drsne poti je sorazmerna pritiski sili in obratno sorazmerna trdoti površine. Do obrabe materiala pride, ker se le-ta na kontaktnih mestih elastično in plastično deformira zaradi mehanskih obremenitev. Če so lokalne mehanske in toplotne obremenitve večje od lomne trdnosti, potem se kontaktna površina poruši. Tako nastane izguba materiala, ki jo imenujemo obraba. Glede na vrsto trenja razlikujemo adhezijsko obrabo (na kontaktnih površinah pride do nastanka in takojšnjega rušenja adhezijskih vezi), abrazivno obrabo (nastane zaradi razenja trdih obrabnih delcev, ki pridejo med drsne površine), tribokemično obrabo (nastane zaradi kemičnih reakcij med mazalnim sredstvom oz. medijem, ki izpolnjuje okolico drsnega para, in drsnimi površinami) in obrabo zaradi utrujanja (utrujanje materiala nastane zaradi ciklične obremenitve drsne površine).

Trdota je kompleksna lastnost materialov in je odvisna od veliko spremenljivk, zato jo je s fizikalnega stališča težko definirati. Kot smo že v prejšnjem prispevku zapisali, obstaja zveza med trdoto materiala in stopnjo kovalentnosti medatomskih vezi /2/. Stopnja kovalentnosti je tem

večja, čim bolj se orbitali sosednjih atomov prekrivata in čim bolj sta primerljivi energija in velikost teh orbital. Takšna vez je zelo usmerjena. V diamantu, ki je najtrši, obstajajo čiste kovalentne vezi, medtem ko v kubičnem borovem nitridu (c-BN), ki je drugi najtrši material, obstajajo tudi ionske vezi. Trde materiale lahko v splošnem modeliramo z globokim atomskim potencialom s strmimi stenami (kratki vezi). Merilo globine atomskega potenciala je kohezijska energija, ki pa ne pove nič o obliki potenciala (dosegu vezi). Če dolžino atomskih vezi upoštevamo v računu tako, da kohezijsko energijo delimo z molarim volumnom, potem je korelacija med to količino in trdoto materiala dobra (slika 1).



Slika 1. Zveza med trdoto in kohezijsko energijo na molarni volumen, ki je izražena kot sublimacijska toplota oz. kot tvorbena entalpija [1].

Navadno merimo trdoto tako, da s trdo konico naredimo odtis v materialu. Trdota, ki jo na tak način izmerimo, predstavlja torej odpornost materiala na lokalno plastično deformacijo. Le-ta pa je seveda odvisna od drsenja dislokacij. Postopek merjenja trdote je ekvivalenten lokaliziranemu tlačnemu testu, zato pričakujemo zvezo med trdoto (H) in mejo plastičnosti (σ_y). Pričakujemo, da bo enačba $H = 3\sigma_y$, ki velja le za masivne materiale, veljala tudi za tanke plasti oz. trde prevleke. Ker pa se meja plastičnosti σ_y za masivne materiale s temperaturo zmanjšuje (v metalurgiji to izkoriščamo pri postopkih mehanskega preoblikovanja kovin in zlitin), pričakujemo, da se bo tudi trdota trdih prevlek zmanjševala s temperaturo. Zveza med trdoto in temperaturo prevleke je zato naslednja: $H = H_0 e^{-aT}$, pri čemer sta konstanti H_0 in a določeni eksperimentalno.

Ker gre pri merjenju trdote za plastično deformacijo materiala, je izmerjena vrednost odvisna od strukture dislokacij in njihove interakcije z drugimi mikrostrukturnimi

elementi (meje kristalnih zrn, tekstura, vsebnost nečistoč, porazdelitev faz itd.). Mikrostrukturo plasti lahko kontroliramo s parametri priprave, kot so temperatura in hitrost nanašanja, vrsta podlage, obstreljevanje rastoče plasti z ioni iz plazme itd.

Za tanke plasti je značilna zelo majhna velikost kristalnih zrn (<100 nm). Pri spojinah z visokim tališčem (kot npr.: TiN, ZrN, CrN) je povprečna velikost kristalnih zrn v večini primerov samo okrog 5-10 nm. Razlog zato je temperatura nanašanja (-400°C), ki je veliko nižja od temperature njihovega tališča (-3000°C za TiN in ZrN). Iz teorije kovin je znano, da sta trdota in povprečna velikost kristalnih zrn povezani s ti. Hall-Petchevo zvezo: $H = H_0 + kd^{-1/2}$, kjer je H_0 trdota monokristala, d povprečna velikost kristalnih zrn in k konstanta materiala. Majhna velikost kristalnih zrn torej poveča trdoto materiala. Zapisana zveza dobro velja tudi za enofazne kovinske plasti s povprečno velikostjo kristalnih zrn okrog 20 nm. Ne velja pa za enofazne refraktorne spojine, saj so meritve pokazale, da trdota le-teh ni odvisna od velikosti kristalnih zrn. Tako so izmerjene vrednosti trdote trdih prevlek TiN s stehiometrično sestavo med 2000 in 3000 HV, medtem ko je trdota masivnega polikristalnega vzorca 2000 HV in monokristala z orientacijo (111) 2300 HV.

Več raziskovalcev je ugotovilo, da je trdota trdih prevlek TiN odvisna od prisotnosti praznin na mejah kristalnih zrn. Več jih je, manjša je trdota. Tudi mikrorazpoke in poroznost plasti škodljivo vplivajo na njeno trdoto. Zlasti velika hitrost nanašanja in visok delovni tlak povzročijo nastanek mikrostrukture z odprtimi strukturami in šibkimi mejami. Trdota prevleke se poveča, če povečamo temperaturo nanašanja, ker se zmanjša vsebnost defektov. Ko je temperatura dovolj visoka, da se oblikujejo močne meje, doseže trdota največjo vrednost. Pri nadaljnjem povečevanju temperature pa se trdota zmanjša, ker se poveča velikost kristalnih zrn.

Na trdoto prevleke vplivajo tudi metastabilne strukture v plasti. Metastabilnost pomeni vgrajevanje dušikovih ali ogljikovih atomov na intersticijska mesta in oblikovanje supersasičene trde raztopine. Pojav je zlasti izrazit pri PVD postopkih, kjer poteka nanašanje plasti v pogojih izrazitega termodinamičnega neravnovesja (nizka temperatura nanašanja, nasičen parni tlak, velika hitrost nanašanja). Vgrajevanje intersticijskih atomov na mrežna mesta povzroči distorzijo kristalne strukture, zaradi česar je gibanje dislokacij oteženo. Trdota plasti se zato poveča. Metastabilne faze so zamrznjene v plasti vse do 1/3 temperature tališča, tj. do približno 550-800°C.

Čprav nanašamo trde prevleke v srednje visokem vakuumu, ali celo višjem, se v plast vgrajujejo atomi argona, ogljika, dušika in kisika, ki se nahajajo v preostali atmosferi, kakor tudi druge nečistoče, ki izhajajo iz stene vakuumske posode. Nečistoče se vgrajujejo na substitucijska ali intersticijska mesta in na meje kristalnih zrn. Kljub temu, da je celotna koncentracija nečistoč le nekaj at.%, je njihov vpliv na trdoto izrazit. Učinek je podoben, kot ga poznamo pri utrjevanju kovin z dodatki drugih elementov, gibljivost dislokacij se zmanjša, zato se trdota poveča.

Plasti, ki jih pripravimo s PVD in CVD postopki, so pogosto preferenčno orientirane (ravnine z nizkimi indeksi najpogosteje ležijo vzporedno s podlago). Če pripravimo plast z drugačno teksturo, potem se njena trdota lahko ali poveča ali zmanjša za faktor dva.

Mikrotrdoto merimo z metodo odtisa piramidne konice iz diamanta ali safirja. Navadno merimo trdoto po metodi Vickers (kot ob vrhu kvadratne piramide je 136°). Trdota po Vickersu (H_v) je izražena z razmerjem sile vtiskovanja

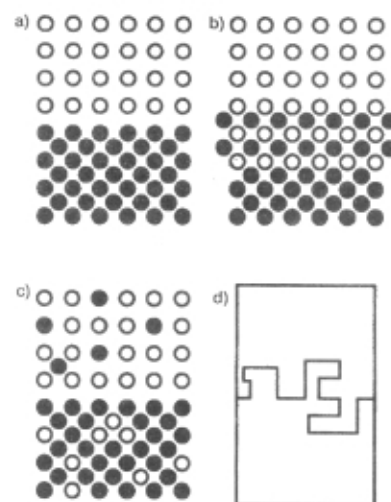
in velikostjo površine nastalega odtisa. Pri izbiri obtežitve konice moramo biti zelo pazljivi, ker lahko konica predre plast. Plastični deformaciji podlage, oz. vplivu podlage na izmerjeno vrednost trdote, se izognemo, če izberemo takšno obtežitev, da je globina odtisa štirikrat manjša od debeline plasti (sl.6). Obtežitve, ki jih navadno uporabimo pri merjenju trdote nekaj μm debelih trdih prevlek, so: 0.1, 0.25, 0.50 N.

3 Oprijemljivost (adhezija)

Dobra adhezija plasti je prvi pogoj za vsako nadaljnjo uporabo le-te, saj je prav meja med podlago in prevleko tisto mesto, kjer se najpogosteje pojavijo napake. Zato je podrobnejše poznavanje dogajanj na meji pomembno za napoved vedenja makrosistema.

Na mikroskopski ravni je adhezija plasti povezana z elektronskimi in kemijskimi interakcijami na meji plast-podlaga /1/. Odvisna je ne le od površinskih sil, ampak tudi od morfologije površine, kemijskih interakcij, difuzije in nukleacije plasti.

Kadar ni interakcije med atomi plasti in atomi podlage, je meja ostra (sl.2a); napetosti in defekti so omejeni na bližnje področje meje. Adhezija plasti je slaba; hrupavost podlage jo izboljša.



Slika 2. Shematski prikaz interakcij na meji podlaga/tanka plast

Trde prevleke rastejo na določenih mestih površine jekla epitaksijsko, to pomeni, da se struktura kristalnega zrna podlage nadaljuje v kristalno zrno prevleke (takšna mesta v podlagi so karbidni vključki) /3/.

Atomi plasti in podlage lahko na meji (na nekaj atomskih razdaljah) oblikujejo spojine (sl.2b). Takšna meja je pogosto zelo krhka, ker je nastajanje spojin povezano z volumskimi spremembami v plasti. Adhezija je v splošnem dobra, v kolikor je mejna plast tanka oz. slaba, če je le-ta debelejša.

O difuzijski meji (sl. 2c) govorimo, kadar se sestava po globini postopno spreminja. Prvi pogoj za nastanek take meje je topnost atomov obeh materialov. Difuzija na meji ponavadi izboljša adhezijo. Različna gibljivost obeh vrst atomov pa lahko povzroči nastanek praznin zaradi ti. Kirkendall-ovega efekta. Ta pojav oslabi mejo. Psevdufuzijska cona lahko nastane tudi med simultanim ob-

streljevanjem rastoče plasti z ioni, kar v praksi izkoriščamo za izboljšanje oprijemljivosti prevlek. Podlage (orodja) priključimo na negativno napetost (bias) od -100 do -200 V, ki pospeši ione (Ar^+ , N^+ , Me^+) iz plazme proti podlagi. Rastočo plast pa lahko obstreljujemo tudi z ioni iz ionskega izvira.

O ti. mehanski meji (sl.2d) govorimo, kadar tanko plast nanese na grobo površino podlage. V tem primeru delujejo nekatera mesta na površini podlage kot mehanska sidra, ki znatno izboljšajo adhezijo.

Za dobro adhezijo je zelo pomembna čista površina podlage /4/. Adsorbirane nečistoče in različni reakcijski produkti (npr. oksidi) ovirajo rast trde prevleke in predvsem zelo škodljivo vplivajo na oprijemljivost le-te. Absolutno čisto površino je zelo težko pripraviti, zato se v praksi zadovoljimo s **tehnološko čistimi površinami**. To so površine, na katerih je koncentracija nečistoč **največ nekaj procentov monoplasti**. Nečistoče odstranimo s površine orodja z:

- mehanskimi postopki čiščenja
- kemijskim jedkanjem
- s pregrevanjem v vakuumu in
- v zadnji fazi, to je tik pred nanosom prevleke, z ionskim oz. plazemskim jedkanjem.

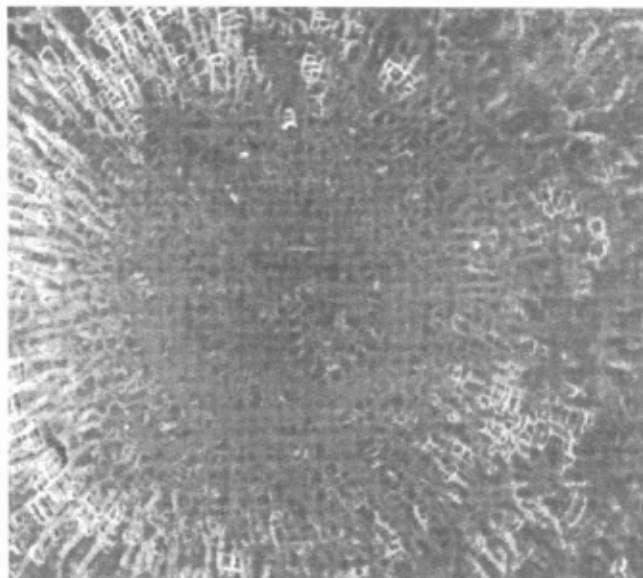
Oprijemljivost prevleke zelo izboljšamo, če na podlago najprej nanese tanko vmesno plast izbranega materiala - v primeru prevleke TiN je to kar tanka plast (100-200 nm) čistega titana. Pomen te vmesne plasti še ni povsem pojasnjen. Nekatere dosedanje raziskave so pokazale, da se pri temperaturi nanašanja (okrog 450°C) ogljik, ki difundira iz jekla, na površini veže s titanom in tvori titan-karbidna zrna, ki delujejo kot sidra /3/. Nekatere druge raziskave pa kažejo na to, da se oprijemljivost izboljša zaradi nastanka Fe-Ti intermetalnih spojin /5/.

Na oprijemljivost prevleke zelo vplivajo tudi mehanske napetosti (notranje in termične) /6/. Le-te so v nekaterih primerih tako velike, da plast razpoka ali celo odstopi s podlage. Napetosti naraščajo linearno z debelino plasti, zato je največja dopustna debelina npr. TiN in ZrN prevlek okrog $5\ \mu\text{m}$; v prevlekah CrN so napetosti bistveno manjše, zato lahko pripravimo tudi $10\ \mu\text{m}$ debele prevleke.

Metode, ki se v praksi uporabljajo za merjenje adhezije, so naslednje /1/:

- vlečenje (pull-off test)
- odstranjevanje plasti z lepilnim trakom (adhesive tape test) in
- razenje površine z diamantno konico (scratch test) in merjenje akustičnega odziva, ki se v trenutku, ko se plast pretrga zelo poveča.

Oprijemljivost lahko ocenimo tudi, če pri rockwelskem odtisu izmerimo obtežitev pri kateri prevleka v okolici odtisa razpoka (slika 3). V praksi adhezijo kvalitativno ocenimo tudi tako, da prekrita orodja damo v ultrazvočno kopel (npr. 20 kW); če je oprijemljivost prevleke slaba, potem le-ta zaradi ti. efekta kavitacije odstopi.



Slika 3. Rockwelski preizkus (krogelni odtis s silo 1000 N) v $3\ \mu\text{m}$ debelo TiN prevleko, ki smo jo nanegli na podlago iz nerjavnega jekla /7/.

Izmerjene vrednosti adhezije se ne ujemajo povsem z dejansko adhezijo, ker k meritvi dodatno prispevajo: kemijske interakcije, interdifuzijski efekti, notranje napetosti, nečistoče na meji, nepopolnost kontakta itd.

4 Sklep

Trdota in oprijemljivost prevleke sta merili njene kvalitete in uporabnosti. Globlje poznavanje fizikalnega ozadja obeh je pomembno tako pri optimizaciji lastnosti prevlek, ki se danes uporabljajo v praksi, kot tudi pri razvoju novih.

5 Literatura

- /1/ M. Ohring, The materials science of thin films, Academic Press, 1992
- /2/ P. Panjan, B. Navinšek in A. Žabkar, Vakuumist 13/4 (1993) 22
- /3/ Physics and Chemistry of Protective Coatings, Ed. W.D. Sproul, J.E. Greene and J.A. Thornton, American Institute of Physics, Conf. Proc. N146, New York 1986, p.87
- /4/ P. Panjan, A. Cvelbar and B. Navinšek, Proc. of 21st Inter. Conf. on Microelec., Bled 1993, p.189
- /5/ D. Hanžel, W. Meisel, D. Hanžel, P. Griesbach, B. Navinšek, P. Panjan and P. Gütlich, J. Vac. Sci. Technol. A11(6), Nov/Dec 1993
- /6/ P. Panjan, B. Navinšek in A. Demšar, Vakuumist 27/2 (1992) 16
- /7/ B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institut Jožef Stefan, Ljubljana, 1993, st.29

Sodelovanje pri sinhrotronu

Na Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani je bil 7. marca ustanovni sestanek predstavnikov tistih inštitucij in posameznikov, ki se zanimajo za uporabo tržaškega sinhrotrona. Prijavilo se je že 23 raziskovalnih skupin, ki so predložile 38 predlogov za raziskave na morebitni

slovenski žarkovni liniji. Ustanovljena je bila ti. kolaboracija BOSS (Beam line of Slovenian Scientists), katere cilj je načrtovanje, zgraditev in uporaba takšne linije. Pomen sinhrotronske svetlobe je bil podrobno obravnavan v prejšnji številki Vakuumista.