

T.Gredić\*, M.Zlatanović\*, R.Beloševac\*\*, A.Kunosić\*

\* Elektrotehnički fakultet Univerziteta u Beogradu, Bul.Revol. 73, PO Box 816

\*\* Industrija Motora i Traktora, Tošin Bunar 268, 11000 Beograd

## TRETMAN SPATEROVANIH Ti I Ti-AL PREVLAKA U $N_2 - H_2$ PLAZMI

### SADRŽAJ

Depozicija Ti i Ti-Al prevlaka, na supstratu od čelika za topli rad - Č.4751, izvedena je postupkom magnetronskog spaterovanja mete u plazmi. Nakon toga, deponovane prevlake su na temperaturi od 900°C, tretirane u  $N_2 - H_2$  plazmi (25:75 at.%) a zagrevanje je obezbeđeno korišćenjem gustog pražnjenja (efekat suplje katode). Uticaj tretiranja Ti i Ti-Al prevlaka u  $N_2 - H_2$  plazmi na promenu njihovih karakteristika ispitivan je korišćenjem optičke mikroskopije, skening elektronske mikroskopije (SEM), scratch-test analize i rendgenostrukturalne analize. Konstatovano je da tretman Ti prevlake dovodi do formiranja  $TiN_x$  faza, tj. njenog plazma nitriranja, pri čemu je stabilnost interfejsa supstrat/prevlaka očuvana, dok pri tretmanu Ti-Al prevlake dolazi do destrukcije interfejsa i transformacije faza  $Ti_3Al$  i Al u TiAl faze. Strukturno-morfološke karakteristike obe prevlake tretmanom u  $N_2 - H_2$  se značajno menjaju.

### ABSTRACT

The deposition of Ti and Ti-Al coatings, on the hot working steel substrate was carried out in plasma by magnetron sputtering process. After that, the coatings were treated in  $N_2 - H_2$  plasma at 900°C. The heating was supported by dense discharge (Hollow cathode effect). The influence of plasma treatment on the coatings characteristics was investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), scratch-test analyzes and X-ray diffraction (XRD) analyzes. It was found that plasma treatment of Ti coating induced formation of  $TiN_x$  phases (plasma nitriding of coating) but stability of substrate/coating interface was saved. In the case of Ti-Al coating treatment the destruction of interface and the transformation of  $Ti_3Al$  and Al coating phases into TiAl phases is occurred. The structural and morphological changes of both coatings are important.

### 1. UVOD

Tehnologije površinske obrade materijala u plazmi, koje su u zadnje dve decenije doživele pravu ekspanziju, danas se široko primenjuju za poboljšanje radnih karakteristika funkcionalnih delova, alata i industrijskih komponenti na polju mikroelektronike, optoelektronike, mašinstva, metalurgije, zaštite materijala i slično. Kompleksni eksploatacioni zahtevi, koje radna površina treba da zadovolji, često iziskuju kombinovanu sukcesivnu primenu različitih plazma tehnologija. Veoma ilustrativan primer u tom pogledu predstavlja poboljšanje otpornih karakteristika, na različite vrste habanja, čeličnih materijala primenom tehnologija plazma nitriranja i naknadne plazma depozicije tvrdih PVD nitriranih prevlaka [1-5]. Tako, površina izložena habanju, poseduje visoku mehaničku tvrdoću i hemijsku inertnost (tvrda prevlaka) i ispunjava zahteve u pogledu elastičnosti i otpornosti na alternativna i zamorna opterećenja (sloj dobijen plazma nitriranjem) [4,5].

Osnovni problem, koji se javlja pri primeni tehnologije plazma depozicije tvrdih prevlaka (kako na nitriranom tako i na plazma nitriranom supstratu), predstavlja postizanje zadovoljavajućih adhezivnih karakteristika između date kombinacije supstrat/prevlaka. Naime, supstrat i deponovana prevlaka moraju biti "kompatibilni" u pogledu strukturnih, hemijskih i nekih termičkih

karakteristika (saglasnost koeficijenata termalnog širenja), da bi došlo do formiranja stabilnog interfejsa između njih [6,7]. Jedan od mogućih načina za dobijanje tvrde nitridne prevlake na nitriranom ili nenitriranom čeličnom supstratu, koja sa njima ne formira stabilan interfejs tokom depozicije, predstavlja plazma nitriranje čisto metalne prevlake (i supstrata ispod nje - zavisno od parametra procesa) koja poseduje zadovoljavajuće adhezivne karakteristike sa datim supstratom. U ovom radu je razmatrana mogućnost dobijanja TiN i (Ti,Al)N prevlaka, na čeliku za rad u toplom stanju, tretmanom (plazma nitriranjem) deponovanih Ti i Ti-Al prevlaka.

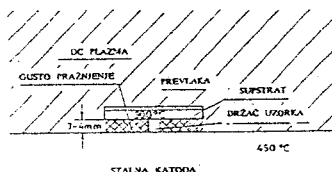
## 2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Za depoziciju Ti i Ti-Al prevlaka, postupkom magnetronskog spaterovanja mete, korišćen je razvojni sistem Z-700 LH u konfiguraciji sa dodatnom anodom [4]. Uzorci, na kojima je vršena depozicija, su napravljeni (oblika diska  $\Phi 30\text{mm} \times 4\text{mm}$ ) od čelika za topli rad - Č.4751, kaljenog i otpuštanog na tvrdoću  $47 \pm 1\text{HRC}$ . Obe prevlake su deponovane tokom 20 minuta u atmosferi argona sa sledećim parametrima:

- Ti prevlaka: pritisak 1Pa, snaga magnetronske katode 5.5kW (meta od čistog titana), napon supstrata (bias) -105V, snaga anode 0.5kW i temperatura supstrata 400 °C;

- Ti-Al prevlaka: pritisak 1.1Pa, snaga magnetronske katode 3.8kW (sinterovana meta Ti:Al 50:50 at.%), napon supstrata -110V, snaga dodatne anode 0.45kW i temperatura supstrata 400 °C.

Slika 1. Prikaz postavljanja uzoraka tokom tretmana u MONOS



Nakon depozicije deponovani uzorci su postavljeni u komoru za klasično plazma nitriranje MONOS [2] i to tako da se njihovo zagrevanje do 900 °C obezbedi gustim pražnjenjem (efekat šuplje katode) formiranim između površine uzorka koja se ne obraduje i stalne katode u komori (slika 1.). Parametri tokom tretmana u komori MONOS u atmosferi  $\text{N}_2\text{-H}_2$  (25:75 at.%), bili su: pritisak 200Pa, površinska gustina struje  $1.5\text{Acm}^{-2}$  i napon katode (uzorka) -700V.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

### 3.1. Analiza mikrotvrdoće i adhezije Pri planiranju eksperimenta

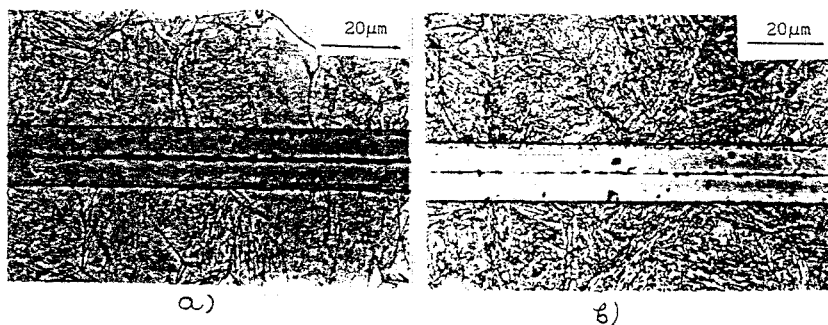
zamisljeno je da se deponovane Ti i Ti-Al prevlake tretiraju u  $\text{H}_2\text{-N}_2$  plazmi na temperaturi od 900 °C u trajanju od 1 sata. Međutim, pokazalo se da pri tretiranju Ti-Al prevlake već nakon 3-5 minuta od postavljanja željenih parametara dolazi do intenzivnog odvajanja prevlake od supstrata. Odvajanje prevlake je povremeno praćeno pojavom lukova ili plazmenih spotova na površini uzorka. Očigledno, naprezanja u intefejsu, izazvana različitim koeficijentima termalnog širenja prevlake i supstrata i (ili) faznim transformacijama prevlake i supstrata usled dostignute temperature, su takvog intenziteta da dovode do njegovog razaranja. S druge strane, sve vreme tretmana u plazmi (pri željenim parametrima) površinska struktura Č.4751 / spaterovana Ti prevlaka se ponaša veoma stabilno.

Merenjem mikrotvrdoće supstrata i deponovanih prevlaka, pre i posle tretiranja u vakuumskoj komori MONOS, utvrđeno je da se mikrotvrdoća supstrata i Ti prevlake značajno povećavaju (supstrata sa  $470\text{HV}_{0.03}$  na  $900\text{HV}_{0.03}$  a Ti

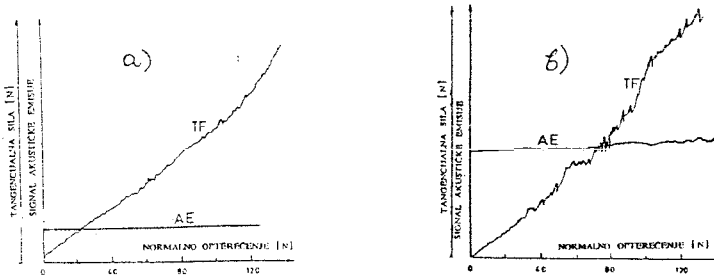
prevlake sa 600HV<sub>0.03</sub> na 2200HV<sub>0.03</sub>, dok mikrotvrdoća Ti-Al prevlake ostaje praktično nepromenjena. Povećanje mikrotvrdoće Ti prevlake očigledno je posledica njene transformacije u TiN i Ti<sub>2</sub>N [9-11] (što će potvrditi XRD analiza) i potvrda je intenzivnog procesa njenog plazma nitriranja. Poprečni metalografski presek površinske strukture supstrat / PVD prevlaka (slika 2.) pokazuje da je povećanje mikrotvrdoće supstrata posledica formiranja martenzitne strukture. Dakle, jednako povećanje mikrotvrdoće i uniformna struktura supstrata (iduci od površine u dubinu uzorka) ukazuju da nije došlo do difuzije azota u supstrat već se radi o faznoj transformaciji istog.

Scratch-test analiza adhezije prevlaka sa supstratom pre tretiranja u vakuumskoj komori MONOS pokazuje da je kod Ti prevlake AE signal konstantan a TF signal se skoro linearno povećava (slika 3a) što je posledica postepenog potonuća igle u meku prevlaku (slika 4a). Pri tome se ne dešavaju praktično nikakvi drugi efekti destrukcije interfejsa ili prevlake u celom opsegu povećanja normalnog opterećenja (do preko 130N). U slučaju scratch-test analize adhezije Ti-Al prevlake i supstrata pri normalnim opterećenjima između 80N i 130N pojavljuju se male lokalne promene AE signala a i povećanje TF signala praćeno je lokalnim skokovima relativno malog intenziteta (slika 3b). Metalografski snimak traga dijamantske glave (slika 4b) pokazuje da se, uz gnječenje prevlake, pojavljuju i efekti njenih sitnih bočnih lomova (što izaziva promene AE i TF signala) pošto je ona znatno tvrda od Ti prevlake.

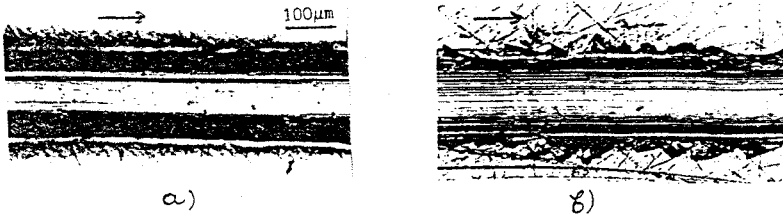
Oblik AE i TF signala sa slike 5.a), tj. pri scratch-test analiza adhezije supstrata i Ti prevlake posle tretiranja u vakuumskoj komori MONOS je karakterističan za deponovane tvrde prevlake TiN ili (Ti,Al)N [1,2,11]. Naime, pik AE signala i istovremeni nagli skok TF signala ukazuju na destrukciju interfejsa ili prevlake. Metalografski snimak traga dijamantske glave (slika 6.a) pokazuje da je pik AE signala i skok TF signala posledica efekta odvajanja prevlake od supstrata koje je praćeno gnječenjem i poprečnim naprskavanjem supstrata. Scratch-test analiza adhezivnih svojstava Ti,Al prevlake i supstrata nakon tretiranja u vakuumskoj komori MONOS (slika 5.b i 6.b) jasno ukazuje na veoma izražen efekat bočnog lomljenja prevlake (van traga dijamantske glave), što se odražava na lokalne promene AE i TF signala. Ovaj mehanizam je izražen već pri normalnim opterećenjima od 10N i potvrđuje ranije izneta zapažanja o procesu destrukcije interfejsa već u početnoj fazi tretiranja u komori MONOS, tj. veoma slabih adhezivnih svojstava supstrata i prevlake nakon njihovog zagrevanja do 900°C.



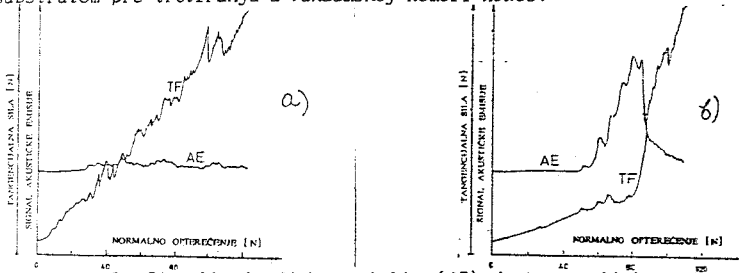
Slika 2. Metalografski snimci poprečnog preseka površinske strukture Č.475i / spaterovana Ti prevlaka posle tretiranja u vakuumskoj komori MONOS; (a) nagrizanje sa 2% Nitala; (b) nagrizanje u rasvoru  $\text{FeCl}_3$ ; elit alkohol :  $\text{H}_2\text{O}$  - u težinskom odnosu 20 : 60 : 40.



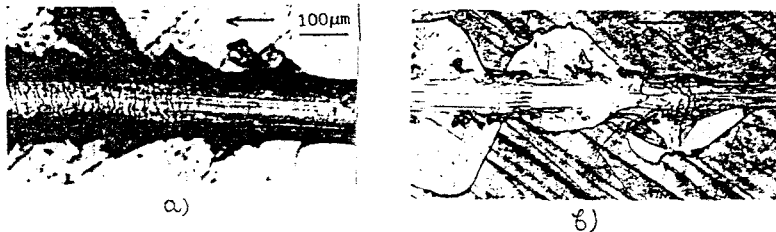
Slika 3. Signali akustičke emisije (AE) i tangencijalne sile (TF) pri scratch-test analizi adhezije (a) Ti prevlake sa supstratom; (b) Ti-Al prevlake sa supstratom pre tretiranja u vakuumskoj komori MONO5.



Slika 4. Metalografski snimci tragova dijamanjske glave pri scratch-test analizi adhezije (a) Ti prevlake sa supstratom; (b) Ti-Al prevlake sa supstratom pre tretiranja u vakuumskoj komori MONO5.



Slika 5. Signali akustičke emisije (AE) i tangencijalne sile (TF) pri scratch-test analizi adhezije (a) Ti prevlake sa supstratom; (b) Ti-Al prevlake sa supstratom posle tretiranja u vakuumskoj komori MONO5.

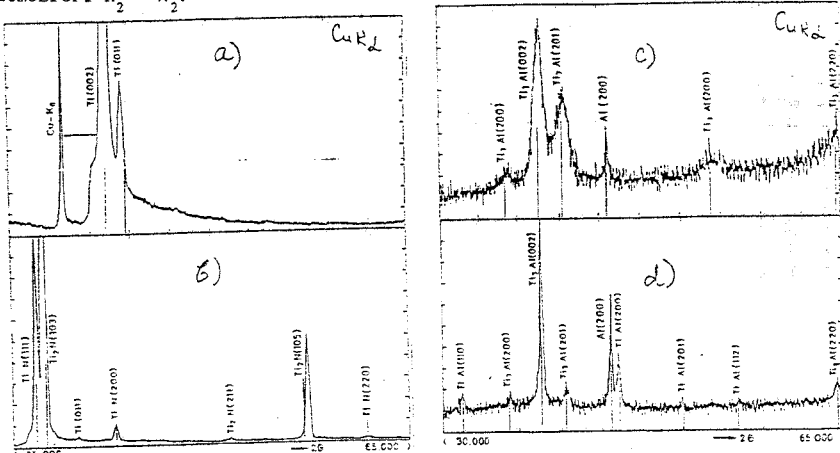


Slika 6. Metalografski snimci tragova dijamanjske glave pri scratch-test analizi adhezije (a) Ti prevlake sa supstratom; (b) Ti-Al prevlake sa supstratom posle tretiranja u vakuumskoj komori MONO5.

### 3.2. XRD analiza X-ray difraktogrami pri analizi Ti prevlake, pre i posle

tretiranja u vakuumskoj komori MONOS, prikazani su na slikama 7.a) i 7.b) respektivno i sa njih se vidi da je tokom jednočasovnog tretmana Ti prevlake na 900 °C došlo do transformacije heksagonalne rešetke  $\alpha$ -titana [5-682], preferirane orijentacije rasta (002), u tetragonalnu rešetku c-faze  $Ti_2N$  [23-1455 i 17-386] i kubnu rešetku  $\delta$ -faze  $TiN$  [6-0642]. Naime, spaterovana Ti prevlaka pokazuje izrazitu preferiranu orijentaciju rasta (002) i značajna naprezanja u kristalografskom pravcu (011). Glavni difrakcioni maksimum Ti prevlake (002) skoro u clini se gubi kao rezultat plazma nitiranja tj. fazne transformacije u  $TiN_x$  prevlaku [10,11].

Uporedna analiza X-ray difraktograma Ti-Al prevlake pre i posle tretiranja u MONOS (slika 7.c i 7.d) pokazuje da je kratkotrajnim tretiranjem (3-5 minuta) na 900 °C izvršeno "sredivanje" heksagonalne strukture  $Ti_3Al$  [9-098] i čistog Al [4-787] i njihova delimična transformacija u tetragonalnu  $TiAl$  strukturu [5-678]. Ne može se registrovati formiranje bilo kakvih nitridnih faza Al ili Ti, što je i logično s obzirom na kratko vreme tretmana u atmosferi  $H_2 - N_2$ .



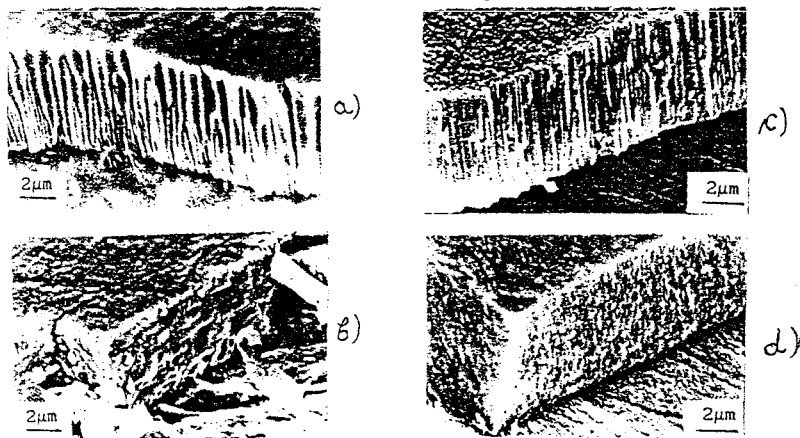
Slika 7. X-ray difraktogrami (a) Ti prevlake pre tretiranja u MONOS; (b) Ti prevlake posle tretiranja u MONOS; (c) Ti,Al prevlake pre tretiranja u MONOS; (d) Ti-Al prevlake posle tretiranja u MONOS.

### 5.7.3. SEM analiza SEM snimci preloma Ti i Ti-Al prevlaka (slika 8.)

pokazuju da je u slučaju Ti prevlake pre tretiranja (a) jasno izražena "fibrozna" (vlaknasta) struktura sa tendencijom porasta poprečnih dimenzija vlakana idući od supstrata ka površini prevlake (na kojoj se uočavaju krajevi vlakana). Nakon tretiranja Ti prevlaka (ustvari  $TiN$ ) pokazuje sasvim gustu i homogenu strukturu u kojoj se pre primećuju horizontalni segmenti (kao naslage) nego bilo kakva vertikalna zrna (kolone ili vlakna). Primetna je pojava kohezionih lomova same prevlake ali i supstrata. Osim toga površina prevlake je sasvim zaravnjena i ne otkriva bilo kakve diskontinuitete u strukturi prevlake.

SEM snimak preloma Ti-Al prevlake pre tretiranja u vakuumskoj komori MONOS (slika 8.c) pokazuje da ona poseduje tipičnu kolonarnu strukturu ali sa veoma tankim kolonama (malih poprečnih dimenzija). Gustina pakovanja kolona je umerena a granice među njima su relativno dobro uočljive. Bez obzira na veoma

kratko vreme tretiranja Ti-Al prevlake u komori MONOS jasno je izražena njime (tretiranjem) izazvana promena njenih strukturno-morfoloških karakteristika. Nakon tretiranja prevlaka poseduje gustu i relativno homogenu strukturu, pri čemu zrna nemaju tipičan izdužen (kolunarni) oblik. Površina prevlake je sasvim zaravnjena a adhezivne osobine interfejsa su loše.



Slika 8. SEM snimci: (a) Ti prevlake pre tretiranja u MONOS; (b) Ti prevlake posle tretiranja u MONOS; (c) Ti-Al prevlake pre tretiranja u MONOS; (d) Ti-Al prevlake posle tretiranja u MONOS;

#### 4. ZAKLJUČAK

Tretmanom spaterovane Ti prevlake na čeliku Č.4751 u  $N_2-H_2$  plazmi pri  $900^\circ C$  moguće je dobiti stabilnu površinsku strukturu supstrat/TiN prevlaka. Međutim, istovetan tretman Ti-Al spaterovane prevlake na istom supstratu dovodi do destrukcije interfejsa između supstrata i prevlake.

#### Reference

1. T.Gredić, M.Zlatanović, N.Popović and Ž.Bogdanov, *Surface & Coating Technology*, 54/55 (1992), p.502-507.
2. M.Zlatanović, T.Gredić, N.Popović, and Ž.Bogdanov, *Vacuum*, Vol.44, No.2, (1993), p.83-88.
3. T.Gredić, M.Zlatanović, N.Popović and Ž.Bogdanov, *Effect of Plasma Nitriding on the Properties of (Ti,Al)N Coatings Deposited onto Hot Work Steel Substrates*, u štampi u *Thin Solid Films-u*.
4. M.Zlatanović, *Surface & Coating Technology*, 48 (1991), p.19-24.
5. A.S.Korhonen, E.H.Sirvio, and M.S.Sulonen, *Thin Solid Films*, 107(1983)p.387
6. H.Holleck, *J.Vac.Sci.Technol.* A 4 (6), Nov/Dec 1986, p.2561.
7. J.E.Sundgren, H.T.Hentzell, *J.Vac.Sci.Technol.*A 4(5), Sep/Oct 1986, p.2259.
8. J.Musil, J.Vlček, V.Ježek, M.Kubasek, R.Čerstvy, T.Tolg, M.Benda, *Plasma Nitriding of Sputtered Ti Films*, presented on 12IVC/8ICSS Conference, Hague (The Netherlands), October 1992, will be published in Proc.
9. E.Metin, O.T.Inai, *Proc. of International Conference on Ion Nitriding*, Cleveland, (Ohio, USA), September 1986., p.61-75.
10. K.T.Ric, & Rn.Lampe, *Mat.Sci. & Eng.*, 69 (1985), p.473.
11. J.C.Knight, T.F.Page and I.M.Hutchings, *Surface Engineering*, 1990, Vol.6 No.1, p.55-63.

