

# PVD POVLAK $\text{CrN}_x$ – KDYŽ TLOUŠŤKA NENÍ NA ZÁVADU

Ondřej Zindulka, Vjačeslav Sochora

SHM

Společnost SHM dokončila vývoj a testování PVD povlaku založeného na nestechiometrickém  $\text{CrN}$  s neobvyklou tloušťkou nad  $20\ \mu\text{m}$ , výbornou drsností a rychlostí růstu. Povlak je připraven vlastní patentovanou technologií, která kombinuje magnetronové naprašování a obloukové napařování. Je určen nejenom pro tvářecí nástroje, ale směřuje i do oblasti komponentů.

Povrchové úpravy | [www.mmspektrum.com/160912](http://www.mmspektrum.com/160912)

(na pozici 1 a 3) pro zařízení Pi411 a v konfiguraci centrální magnetronové a obloukové katody pro zařízení Orm.

## Tvrdość, rychlost růstu

Vývoj povlaku se zaměřil na optimalizaci tvrdosti, rychlosti růstu a řízení struktury. V grafech 1 a 2 je uveden průběh tvrdosti a rychlosti růstu v závislosti na kalkulovaném obsahu dusíku vůči stechiometrickému složení (odpovídá 100 %). Optimální bod má přibližně 50% obsah dusíku. Kombinuje velmi vysokou rychlost růstu zhruba 5x až 10x vyšší než rychlost růstu standardních PVD povlaků s vysokou tvrdostí a z pohledu industrializace povlaku je naprosto klíčový.

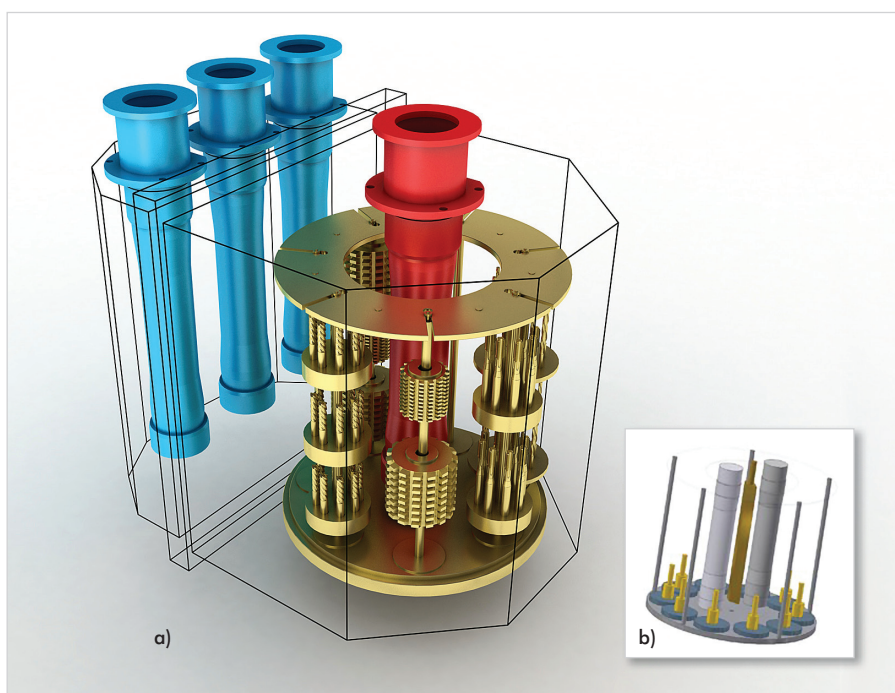
Trend rychlosti růstu i tvrdosti povlaku je velmi podobný na obou zařízeních a vychází z režimů magnetronového odpařování v různých oblastech. Jedná se o podstechiometrickou oblast

Tloušťka standardních PVD povlaků je dána několika limitujícími faktory. Většina povlaků má velmi vysoké zbytkové vnitřní pnutí na úrovni  $-1$  až  $-4\ \text{GPa}$ . Adheze je zpravidla nevýhodnější než u difúzně propojených rozhraní CVD povlaků. Vysoké pnutí představuje pro adhezi mnohdy větší mechanickou zátěž, než je zátěž generovaná v průběhu nasazení povlaků. Poslední významné omezení je ekonomické. Praktické rychlosti růstu v komerčních zařízeních nepřevyšují  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  za hodinu.

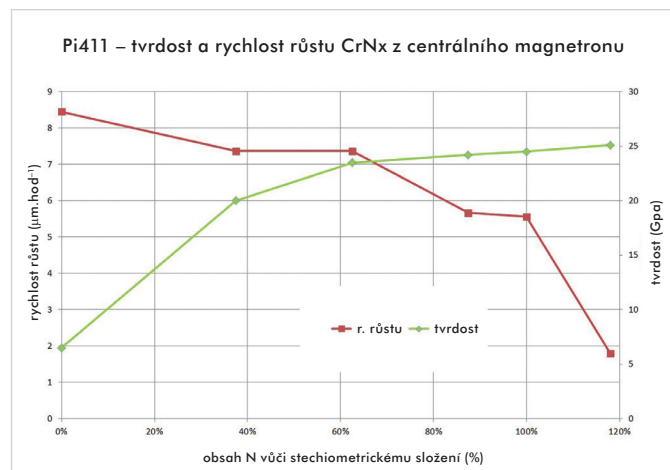
Kombinace těchto aspektů limituje ve výsledku tloušťku standardních PVD povlaků od  $1$  do zhruba  $6\ \mu\text{m}$ . Komerční nasazení tlustých povlaků s tloušťkou nad  $20\ \mu\text{m}$  znamená mimo jiné nutnost uspokojivě vyřešit výše zmíněné problémy.

## Experiment

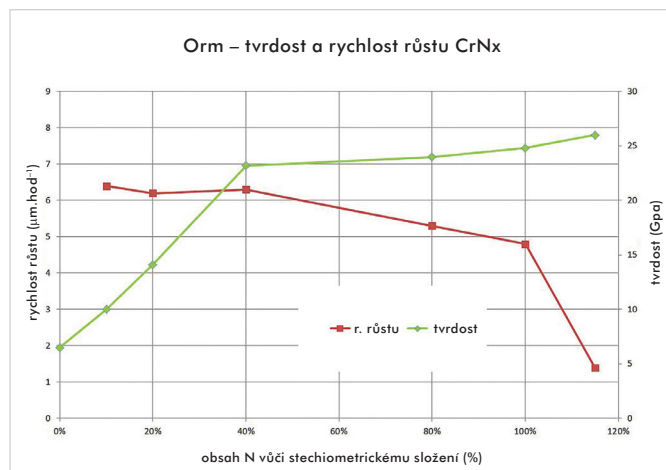
Povlak  $\text{CrN}_x$  byl vyvíjen na průmyslovém povlakovacím zařízení Pi411 a upgradovaném povlakovacím zařízení Orm vlastní konstrukce. Povlak je připravován technologií magnetronového naprašování a nízkopřetřového oblouku v konfiguraci podle obr. 1 z centrální magnetronové katody a obloukových katod Cr



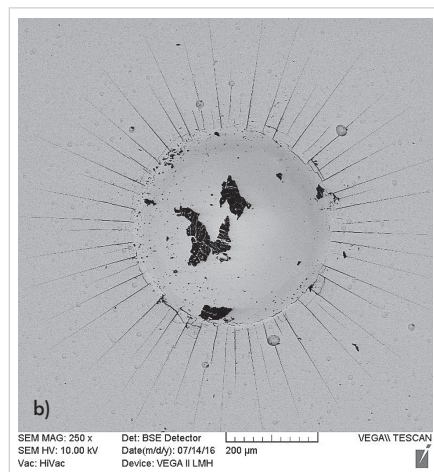
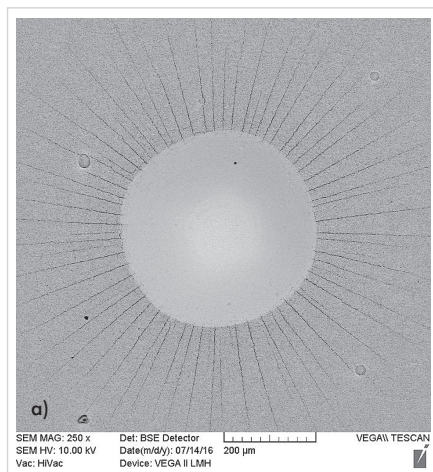
Obr. 1. Konfigurace targetů povlakovacího zařízení: a) Pi 411, b) Orm



Graf 1. Závislost tvrdosti a rychlosti růstu  $\text{CrN}_x$ ; povlakovací zařízení Pi411



Graf 2. Závislost tvrdosti a rychlosti růstu  $\text{CrN}_x$ ; povlakovací zařízení Orm



Obr. 2. SEM-BSE Rockwell vpichů povlaku: a) s dobrou kohezí, b) s nevyhovující kohezí (černé oblasti jsou kontaminace)

s vysokou rychlostí růstu a velkou změnou tvrdosti. Druhá dusíkem přesycená oblast je typická ustálenými hodnotami tvrdosti a náhlým poklesem rychlosti růstu způsobeným skokovou změnou koeficientu odprašování CrN.

Technologie umožňuje připravit povlak CrN v širokém spektru tvrdostí s různou rychlostí růstu a nabízí potenciál dalších zákaznických modifikací.

### Adheze

Standardní metody hodnocení adheze používané pro klasické PVD povlaky v případě tlustých povlaků selhávají. Mercedes test (Rockwell indentace) není schopen rozlišit nevyhovující adhezi (porušení na obr. 2 je spojeno s kohezními problémy vývojové verze, nikoliv s adhezí), scratch test není relevantní,

protože přibližná hloubka vrypu je při 90N zátěži okolo 5 µm a prakticky nedojde k zatížení rozhraní povlak/substrát (obr. 3). Lom pro kontrolu adheze je velmi komplexní mechanismus pravděpodobně ovlivněný množstvím náhodných proměnných (obr. 5).

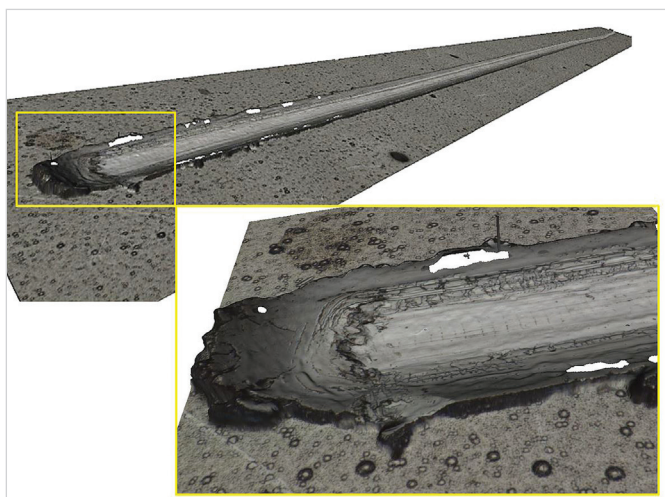
Navzdory laboratorní nejistotě je povlak CrN známý pro svou schopnost zajistit výbornou adhezi a také tloušťka povlaku okolo 30 µm, nevyskytující žádné vady adheze, tuto schopnost prakticky potvrzuje.

### Vnitřní pnutí

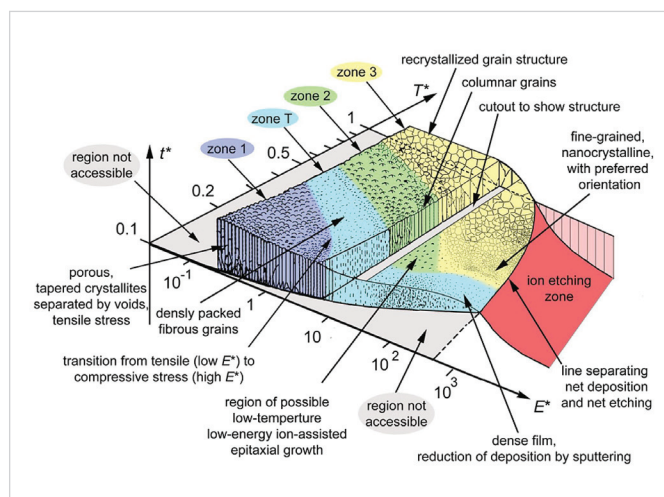
Zbytkové vnitřní pnutí bylo změřeno a dopočítáno z průhybu jednostranně povlakovaného molybdenového pásku a rentgenovou difrakcí v konfiguraci Bragg-Brentano. Výsledky jsou

Tab. 1. Zbytkové vnitřní pnutí v závislosti na obsahu N <sub>2</sub> vůči stechiometrickému složení		
N <sub>2</sub> [%]	Zbytkové vnitřní pnutí [GPa]	
	Mo pásek	XRD
20	-0,15	0
40	-0,3	-0,1
100	0,1	0,4
120	0,16	0,5





Obr. 3. Scratch povlakem CrN s detailem vrypu s největší zátěží – Alicona



Obr. 4. Zónový diagram (převzato z A. Anders: A structure zone Diagram including plasma-based deposition and ion etching, Thin Solid Films 518 (2010), 4087-4090)

vedeny v tabulce 1. V souladu s očekáváním žádná hodnota nepřekročila 0,5 GPa. Charakter pnutí se dokonce mění z kompresivního pro podsycené povlaky na tenzilní pro stochiometrické a přesycené. Změna pnutí pravděpodobně úzce souvisí se změnou vnitřní struktury povlaku a odpovídá zóně T v zónovém diagramu na obr. 4. Souhlas výsledků obou metod je i navzdory velmi malým hodnotám výborný. Potvrdil vhodnost provozně jednoduché metody měření průhybu na molybdenovém pásku.

### Struktura

Vzhledem k velké tloušťce povlaků je otázka řízení struktury mnohem důležitější. Povlaky mají více „prostoru“ rozvinout svoje přirozené uspořádání, které má pak větší vliv na jejich vlastnosti. I CrN je možno řízeně připravit v obou základních „dense/glassy“ a „columnar“ strukturách (obr. 5). Na obr. 4 je znázorněn převzatý obecný diagram možných struktur PVD povlaků v závislosti na efektivní depoziční teplotě  $T^*$  a efektivní energii  $E^*$ . Jednotlivé zóny jsou platné i pro povlak CrN. Procesními parametry lze strukturu CrN řídit v zónách T a 2.

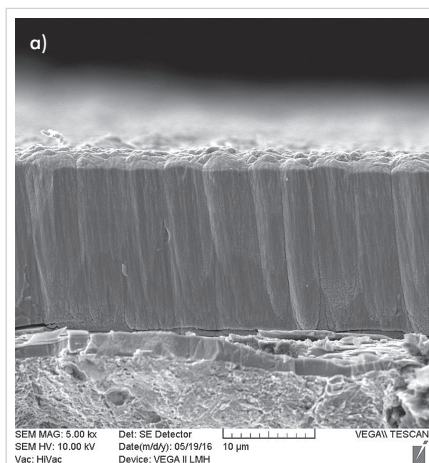
Izotropní velmi husté a bezdefektní uspořádání zóny T je velmi vhodné například pro koro-

zivzdorné aplikace, tepelní bariéry apod. Orientovaná sloupovitá struktura zóny 2 s otevřenými rozhraními je atraktivní pro tvářecí a frikční aplikace s možností řízení retence maziv.

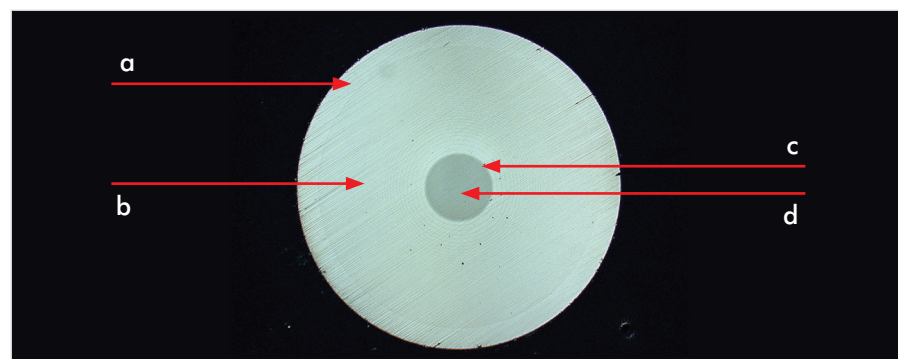
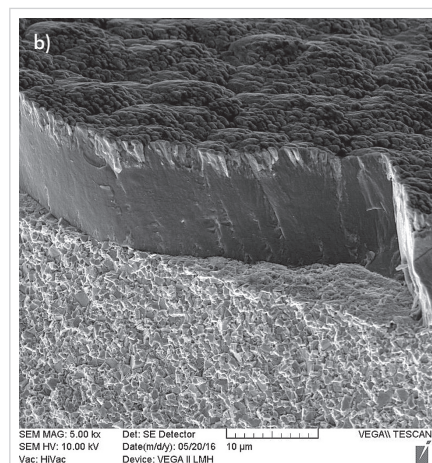
### Architektura, složení

Finální architektura standardního povlaku je složená z vrstev různých vlastností, připravovaných již popsanou řízenou stochiometrií magne-

tronového naprašování (obr. 6). Začíná adhezivním CrN deponovaným souběhem oblouku a magnetronu. Jádru s tloušťkou 15  $\mu\text{m}$  tvoří monovrstva nebo multivrstva kombinující části s přibližně 30% a 70% obsahem dusíku a tvrdostí nad 24 GPa. Závěrečná vrstva je monovrstvou o tloušťce 5  $\mu\text{m}$  s výrazně vyvinutou kolumnární strukturou a sníženou tvrdostí okolo 10–12 GPa. Standardní celková tloušťka po-



Obr. 5. SEM lomů: a) vrstva zóny 2, b) finální verze povlaku kombinující strukturu obou zón



Kalota CrN: a) měkká, vysoce kolumnární struktura; b) multivrstevnatá kolumnární struktura s proměnným obsahem dusíku; c) adhezivní vrstva; d) substrát

vlaku je 20  $\mu\text{m}$ , u zákaznických verzí se mohou tloušťky povlaku pohybovat od 5 do 30  $\mu\text{m}$ .

### Závěr

Povlak CrN byl vyvinut ve spolupráci s firmou Buzuluk Komárov pro pístní kroužky automobilů. Svými vlastnostmi je však předurčen i pro jiné aplikace. Dominantní oblastí je náhrada tvrdochromu, dále tvářecí nástroje a formy a v neposlední řadě například korozní ochrana komponentů nebo frikční aplikace využívající řízenou retenci maziv ve struktuře povlaku. V současnosti probíhá závěrečné provozní ověření u zákazníků. Stávající nabídka PVD povlaků SHM bude rozšířena o povlak CrN během 2. pololetí 2016. ■