

Príprava a pokročilá štruktúrna analýza nových typov tvrdých viackomponentných vrstiev

Mgr. Tomáš Fiantok

Abstrakt:

Príprava tenkých vrstiev s excelentnými mechanickými vlastnosťami predstavuje jednu z najdôležitejších úloh modernej materiálovej vedy a strojárenského priemyslu. Typickými predstaviteľmi tvrdých vrstiev sú keramické vrstvy na báze binárnych/ternárnych nitridov prechodových kovov (Transition Metals - TM). Zástupcami tejto skupiny sú napr. Al-Ti-N, Ti-N, Cr-Al-N pripravené metódami fyzikálnej depozície z pár. Z pohľadu štruktúry ide najčastejšie o kubické tuhé roztoky s vysokými hodnotami indentačných tvrdostí (≈ 30 GPa) a vysokými hodnotami Youngových modulov pružnosti (≈ 400 GPa). Použitie týchto vrstiev je však ich teplotnou stabilitou a oxidačnou odolnosťou limitované, a ich vlastnosti nemusia byť pre rôzne vysokoteplotné aplikácie, často prekračujúce teplotu 1000°C , dostačujúce.

V súčasnosti je veľká pozornosť venovaná štúdiu tenkých vrstiev na báze diboridov prechodových kovov. Ide o skupinu keramických materiálov s vynikajúcimi mechanickými vlastnosťami. Vďaka veľmi vysokým hodnotam tvrdosti (> 40 GPa) a predpokladanej chemickej stabilite pri vysokých teplotách, známej v ich bulkovej podobe, majú práve tieto materiály vysoký potenciál obstať ako ochranné povlaky na rezných nástrojoch pri vysokoteplotných aplikáciách, tam, kde už štandardné nitridové povlaky zlyhávajú.

Z pohľadu experimentu, mechanické vlastnosti boridových vrstiev výrazne závisia od koncentračného pomeru B/Kov a vnútornej štruktúry. Pomer B/Kov a štruktúra sú počas rastu ovplyvnené viacerými mechanizmami ako sú a) uhlová distribúcia odprášených B a kovových atómov a b) spätné odprašovanie bóru z rastúcej vrstvy energetickými neutrálmi inertného plynu.

V prvej časti tejto práce sa zaoberáme prípravou systému ZrB_{2+x} unikátnou technológiou HiTUS (High Target Utilisation Sputtering), ktorá umožňuje tieto mechanizmy kontrolovať. Modifikáciou depozičných parametrov sa nám podarilo pripraviť vrstvy v širokom koncentračnom rozsahu - $\text{B/Zr} \in (2.02 - 2.91)$ s hodnotami indentačných tvrdostí od 46 GPa - 26 GPa Youngových modulov pružnosti od 470 GPa - 390 GPa. Vplyv depozičných parametrov na výsledné chemické zloženie a mechanické vlastnosti bol vysvetlený a podporený pomocou teoretických výpočtov softwarom SRIM.

Veľkým nedostatkom diboridových vrstiev je ich krehký charakter (vyjadrený vysokými hodnotami Youngových modulov pružnosti (≈ 450 GPa)) a nízka oxidačná odolnosť (600°C)

na vlhkom vzduchu. V druhej časti našej práce navrhujeme možné riešenia týchto nedostatkov boridových vrstiev a demonštrujeme ich na systéme ZrB_{2+x} . Metodikou riešenia bola príprava ternárneho systému $Zr_{1-x}Al_xB_{2+\Delta}$ legovaním systému ZrB_{2+x} hliníkom, v prvom rade z dôvodu možného zlepšenia húževnatosti a oxidačnej odolnosti, ale motiváciou bolo taktiež overiť age-hardening, či teplom indukované procesy môžu viesť k separácii kryštalických fáz, ktorá by bola sprevádzaná ďalším nárastom tvrdosti.

Najskôr sme však vykonali teoretické *ab - initio* kalkulácie na hexagonálnom tuhom roztoku α - $Zr_{1-x}Al_xB_2$ pre $x \in (0 - 1$ s krokom 0.125). Analyzovali sme vplyv legovania na chemickú a mechanickú stabilitu, zmenu elastických konštánt a povahu chemických väzieb. Kalkulácie jasne poukázali na silnú tendenciu k fázovej separácii tuhého roztoku na binárne konštituenty už pri teplote 0 K, a teda silnú nerozpustnosť Al v mriežke ZrB_2 .

Experimentálne boli $Zr_{1-x}Al_xB_{2+\Delta}$ vrstvy pripravené nereaktívnym magnetronovým napašovaním - kódepozíciou zo $Zr_{0.66}Al_{0.33}B_2$ a Al terčov. Ukázali sme, že pridávanie Al vedie k rapídному znižovaniu tvrdosti (už 8 at. % Al vedie k poklesu hodnoty indentačnej tvrdosti z $H(ZrB_{2.2}) = 39$ GPa na $H(Zr_{0.72}Al_{0.28}B_{2.64}) = 23$ GPa). Na difrakčných záznamoch sme zaznamenali reflexie od hex- $Zr(Al)B_2$, ale taktiež fcc-Al reflexie pri koncentráciách Al > 13 at. %. Podpora snímkami z transmisného elektrónového mikroskopu (TEM), poukazujeme na silnú nerozpustnosť Al v mriežke ZrB_{2+x} , čo je opäť v súlade s teoretickými predikciami. Vzorku s 8 at. % Al sme podrobili žihaniu do teploty 1100°C, kde došlo len k miernemu nárastu tvrdosti pri teplote 1000°C, avšak nie v dôsledku štruktúrnych zmien, (čo je jasne vyvrátené difrakčnými záznamami a zábermi z TEM), ale lokalizovanou, zvýšenou koncentráciou bodových porúch.

Na vzorkách $Zr_{1-x}Al_xB_{2+\Delta}$ sme vyšetřovali oxidačnú odolnosť in-situ XRD meraním, kde sme na vzorke obsahujúcej 8 at. % Al zaznamenali nárast oxidačnej odolnosti o približne 100°C oproti vzorke s 3 at. % Al. Pri vzorke s 13 at. % Al nedošlo k zániku reflexií ani pri teplote 1100°C a vzorka ostala chránená pred celkovým preoxidovaním.

V ďalších častiach práce sme teoretickými prístupmi vyšetřovali potenciál zlepšenia mechanických vlastností, legovaním systému ZrB_2 aj ďalšími prvkami prechodových kovov TM (Ta, Nb, V, Mo, Y) a Si. Výstupom tejto časti je analýza chemickej, teplotnej stability a mechanických vlastností $Zr_{1-x}TM_xB_2$. Na základe výsledkov navrhujeme perspektívnych kandidátov pre ďalšiu experimentálnu prácu.

Druhou metódou (popri legovaní), ktorá môže viesť k zlepšovaniu mechanických vlastností diboridových vrstiev je vytvorenie supermriežkových štruktúr. V našej práci sme pomocou *ab - initio* kalkulácií navrhli súbor perspektívnych supermriežkových kandidátov, v ktorých došlo k zlepšeniu húževnatosti, prípadne bol materiál krehkejší, avšak zvýšila sa jeho

tvrdosť.

Do práce sme vložili aj overenie použiteľnosti povlakov na báze $Zr_{1-x}Al_xB_{2+\Delta}$ v reálnych podmienkach. Reznými nástrojmi s našimi povlakmi sme obrábali uhlíkovu CFC (Carbon Fiber Composite) platňu a porovnávali mieru opotrebenia voči konkurenčným povlakom ta-C (tetrahedral amorphous Carbon) a PCD (Poly Crystal Diamond). Pri rezných skúškach sa výrazne prejavila mikroabrazivita platne, a kvôli vysokým hodnotám koeficientu trenia a nižším hodnotám tvrdosti v porovnaní s konkurenčnými povlakmi sa naše povlaky ukázali pre obrábanie CFC materiálu menej efektívne.

Kľúčové slová: tvrdé vrstvy, HiTUS, magnetronové naprašovanie, diboridy prechodových kovov, supermriežky, *ab – initio*

