

KARAKTERIZACIJA KROM-NITRIDNE PREVLEKE, NANESENE NA NERJAVNO JEKLO S POSTOPKOM IBAD*

Anton Zalar, Janez Kovač, Borut Praček, Maik Kunert¹

Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1000 Ljubljana, Slovenija

¹Max-Planck Institut für Metallforschung, Seestr. 92, 70174, Stuttgart, Nemčija

Characterization of the IBAD Chromium-Nitride Coating on a Stainless Steel

ABSTRACT

Chromium-nitride coatings can provide a hard, wear-resistant surface for stainless steel components. In the frames of the Co-ordinated Research Programme on the "Modification of Materials by Ion Treatment for Industrial Applications", organized by the International Atomic Energy Agency, the chromium-nitride coating on stainless steel (SS304) was characterized in twelve different laboratories. Here, we report on the results obtained in the Laboratory of surface and thin film analyses at the Institute of Surface Engineering and Optoelectronics. The stainless steel substrates were coated with about 1 μm thick nonstoichiometric CrN. The samples were prepared by Spire Corporation of Bedford, Massachusetts in USA, using the Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) technique. The polished stainless steel substrates were coated in one batch using rotational and translational substrate holders to achieve uniform coating thickness and composition. Chromium was evaporated with an electron gun while nitrogen was supplied to the coating by an ion gun. For the characterization and analytical testing we performed Auger electron spectroscopy (AES), X-ray photoelectron spectroscopy and atomic force microscopy (AFM).

POVZETEK

Krom-nitridne prevleke, nanesene na podlage iz nerjavnega jekla, omogočijo, da so površine trde in obrabno obstojne. V okviru skupnega raziskovalnega programa "Modifikacija materialov z ionsko obdelavo za industrijsko uporabo", ki ga je organizirala Mednarodna agencija za atomsko energijo (IAEA), je bila trda prevleka CrN z nestehiometrično sestavo nanesena na jeklene podlage (SS304) in preiskana v dvanajstih laboratorijih. Tu poročamo o rezultatih raziskav sodelavcev Laboratorija za analizo površin in tankih plasti Inštituta za tehnologijo površin in optoelektroniko v Ljubljani. Jeklene podlage so prekrili z okrog 1 μm debelo prevleko CrN v laboratoriju Spire Corporation v Bedfordu, Massachusetts, ZDA. Za nanos so uporabili postopek IBAD-Ion Beam Assisted Deposition, med naparevanjem kroma z elektronskim curkom pa so tanko plast obstreljevali z ioni dušika. Za doseganje enakomerne debeline in sestave tanke plasti so se med postopkom njenega nanašanja jeklene podlage pomikale prečno nad izvirovoma Cr in N in se obenem vrtele. Za karakterizacijo krom-nitridne plasti smo uporabili spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES), rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS), mikroskop na atomsko silo (AFM), izmerili pa smo tudi njeno trdoto in Youngov modul.

1 Uvod

Ionska obdelava površin se vedno pogosteje uporablja kot moderna tehnologija na področju mikroelektronike, elektronike, metalurgije, strojništva in biomedicine /1,2/. Obstreljevanje površin z ioni se uporablja tudi med nanosom tankih plasti /1,3/ in v kombinaciji z metodami za analizo površin /4/, kar omogoča kemijsko analizo tankih plasti in faznih mej. Interakcija ionov s trdno snovjo vpliva na sestavo, strukturo in topografijo njene površine. Ionsko obstreljevanje površine tanke plasti med njenim nanosom ima enake vplive po celi

debelini plasti in s tem na njene fizikalne in kemijske lastnosti. Cilj mednarodnega projekta IAEA, pri katerem smo sodelovali, je bil izdelati in karakterizirati trdo prevleko, ki naj bi imela dobre mehanske in kemijske lastnosti in dobro adhezijo na mehkejši jekleni podlagi. V laboratoriju Spire Corporation so izdelali vzorce z nanosom tanke krom-nitridne plasti na jeklene podlage z naparevanjem kroma z elektronskim curkom med istočasnim obstreljevanjem z nizkoenergijskimi ioni dušika. Postopek je poznan pod kratico IBAD-Ion Beam Assisted Deposition /1,3,5/. V tem delu opisujemo naš prispevek k mednarodnemu projektu, ki obsega karakterizacijo krom-nitridne plasti na jeklu s spektroskopijo Augerjevih elektronov (AES), rentgensko spektroskopijo fotoelektronov (XPS) in z mikroskopom na atomsko silo (AFM). Sicer se tanke plasti CrN nanašajo z različnimi postopki, v Sloveniji pa so se uveljavile kot trde zaščitne prevleke na obdelovalnih orodjih /6,7/.

2 Eksperimentalni del

2.1 Nanos krom-nitridne prevleke

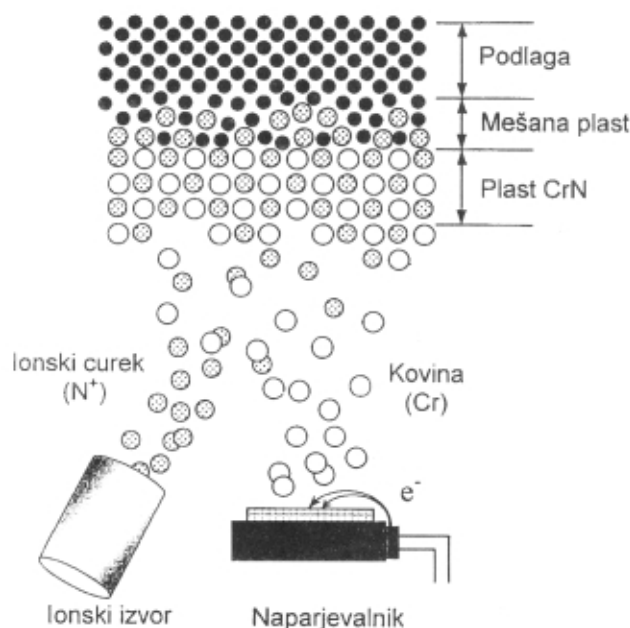
Prevleka CrN je bila nanesena v enem postopku na 300 poliranih podlag iz nerjavnega jekla SS304 v obliki diska debeline okrog 2 mm in premera 25 mm. Med nanosom so se jeklene podlage premikale prečno nad izvirovoma kroma in dušika in se obenem vrtele. Nanos je potekal v vakuumski posodi pri osnovnem tlaku $6,5 \times 10^{-5}$ Pa, in sicer z naparevanjem Cr z elektronskim curkom in istočasnim obstreljevanjem površine nastajajoče tanke plasti z ioni dušika z energijo 500 eV, kar je shematsko prikazano na sliki 1. To je postopek IBAD, ki zagotavlja dobro adhezijo prevleke na jekleno podlago, zmanjšano število točkastih in linijskih defektov v tanki plasti, poveča njeno gostoto, omogoča pa tudi kontrolo razmerja koncentracije atomov Cr/N. Proizvajalec prevleke (Spire Corporation, Bedford) je s presevno elektronsko mikroskopijo (TEM) približno 1 μm debele prevleke CrN ugotovil, da ima drobnozrnato strukturo s kristali velikosti 3 do 6 nm, ki so sestavljeni pretežno iz Cr_2N in Cr, na nekaterih mestih pa so našli tudi fazo CrN /8/. Zaradi drobnozrnate strukture v večini laboratorijev, in tudi pri nas, preiskave z uklonom rentgenskih žarkov (XRD), razen kovinskega Cr, niso jasno pokazale odbojev, značilnih za obe omenjeni nitridni fazi.

2.2. Spektroskopija Augerjevih elektronov (AES)

Prevleko CrN na nerjavem jeklu smo po njenem profilu preiskali z AES profilno analizo. Vzorec smo analizirali z vrstičnim Augerjevim mikroanalizatorjem, PHI 545A, v vakuumski posodi s tlakom pod $1,3 \times 10^{-7}$ Pa. Uporabili smo statični primarni elektronski curek (3 keV, 1 μA) s premerom okrog 40 μm . Vzorec smo jedkali z dvema ionskima curkoma, ki sta potovala po

*IBAD = Ion Beam Assisted Deposition

površini $5 \times 5 \text{ mm}^2$ s hitrostjo okrog 5 nm/min . Vpadna kota ionov dveh simetrično nameščenih ionskih pušk, glede na pravokotnico na površino vzorca, sta bila okrog 47° . Med profilno analizo AES smo merili višino konic (APPH = Auger peak-to-peak heights) C (272eV), N (379eV), O (510eV), Cr (529eV), Fe (703eV) in Ni (848eV). Kvantitativno analizo smo izdelali na osnovi faktorjev občutljivosti /9/ $S_C=0,18$, $S_N=0,32$, $S_O=0,50$, $S_{Cr}=0,32$, $S_{Fe}=0,21$ in $S_{Ni}=0,29$.



Slika 1: Shema nanašanja plasti CrN s postopkom IBAD.

2.3 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Vzorce smo z metodo XPS analizirali v spektrometru Perkin-Elmer 5300, ki ima polkrožni analizator energije elektronov. Za vzbujanje fotoelektronov smo uporabili rentgenske žarke $\text{Mg K}\alpha$ in za jedkanje diferencialno črpano ionsko puško pri vpadnem kotu ionov argona 45° z energijo 3 keV . Vzorec smo jedkali na površini $5 \times 5 \text{ mm}^2$, s hitrostjo okrog $1,2 \text{ nm/min}$ in ga analizirali na površini z velikostjo okrog 1 mm^2 . Podatke smo zbirali z računalniško postajo Appolo, priključeno na spektrometer. Merili smo površino pod konicami Cr 2p, N 1s, O 1s in C 1s, nato pa koncentracijo atomov izračunali na osnovi faktorjev občutljivosti za ustrezne elemente.

2.4 Mikroskop na atomsko silo (AFM)

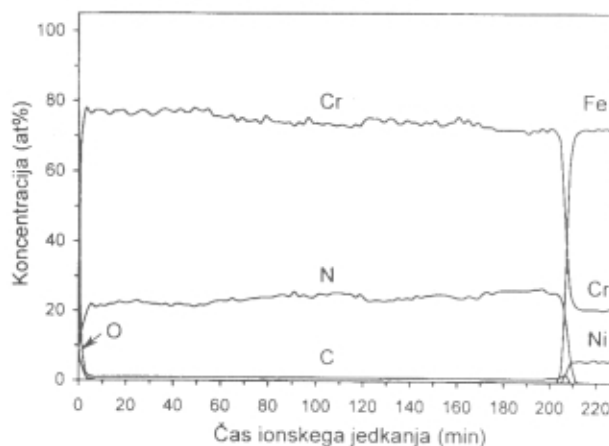
Za preiskavo topografije površine smo uporabili mikroskop na atomsko silo z oznako Topo-Matrix TMX 2000 Explorer SPM, ki omogoča preiskave v okolju zraka. V tem instrumentu se ročica s tipalno konico pomika preko pritrjenega vzorca in je povezana s piezoelektričnim mehanizmom /10/. Z metodo AFM dobimo topografsko sliko površine in kvantitativne podatke o njeni hrapavosti /11,12/. Najpogosteje

uporabljeni parameter hrapavosti R_a pomeni srednjo aritmetično razdaljo vseh točk efektivnega profila od njegove srednje črte v mejah referenčne dolžine. Drugi parameter (RMS) je koren kvadratne sredine, ki temelji na spektralni gostoti povprečne moči, ki je definirana kot kvadratna magnituda Fourierove transformiranke profila površine.

Trdoto in Youngov modul vzorca smo merili pri zelo majhni obremenitvi v aparatu Hysitron Tribo Scope, ki ima ločljivost obremenitve 100 nN in ločljivost globine odtisa $0,2 \text{ nm}$. Za izdelavo odtisov smo uporabili diamantno konico vrste Berkovich pri dveh različnih maksimalnih obremenitvah 2 mN in 5 mN .

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

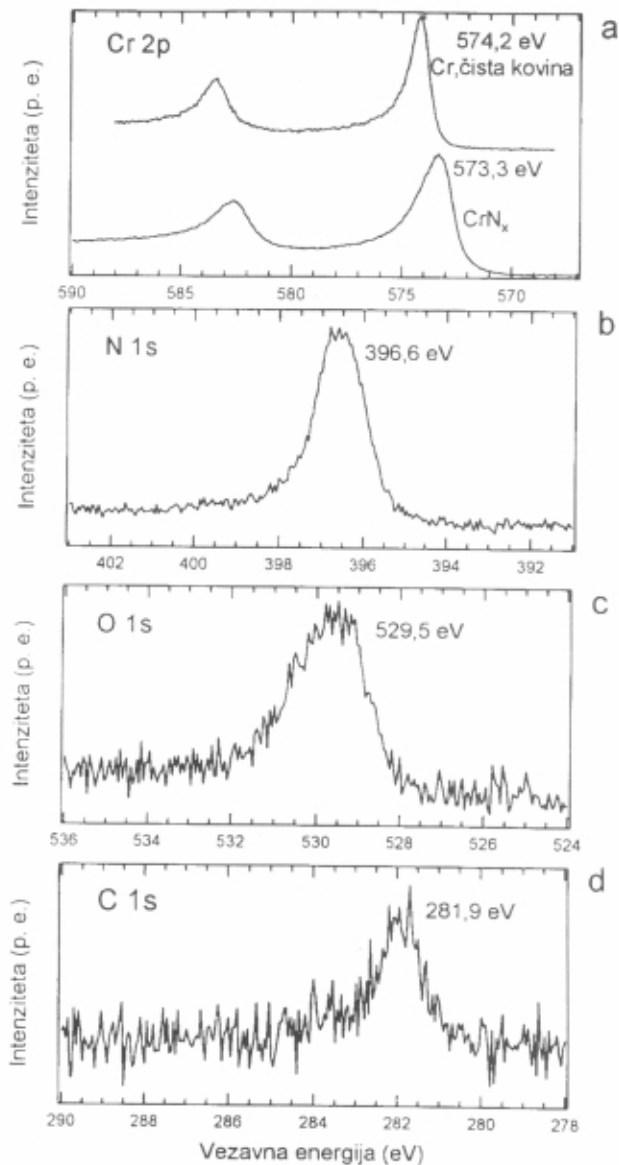
Slika 2 prikazuje AES profilni diagram prevleke CrN, nanesene na jekleno podlago. Elementna analiza ni pokazala stehiometrične sestave prevleke CrN z razmerjem atomov Cr/N = 1/1. V notranjosti prevleke smo opazili koncentracijski gradient: najvišja koncentracija dušika, okrog 27 at%, je ugotovljena ob fazni meji prevleka/jeklena podlaga, ki se je nato proti površini prevleke zvezno zmanjševala in je bila na površini samo še okrog 22 at%. Z metodo AES smo ugotovili, da je v prevleki še okrog 1 at% C, njena površina pa je bila šibko oksidirana.



Slika 2: AES profilni diagram približno $1 \mu\text{m}$ debele prevleke na podlagi iz nerjavnega jekla.

V nasprotju z rezultati AES smo s profilno analizo XPS v prevleki CrN razen C ugotovili tudi kisik: notranjost prevleke je imela povprečno sestavo: 75 at% Cr, 16 at% N, 5 at% O in 4 at% C. Razlog, da razmeroma majhne koncentracije kisika v notranjosti prevleke nismo ugotovili z metodo AES, je v delnem prekrivanju Augerjevih konic O (510 eV) in Cr (529 eV).

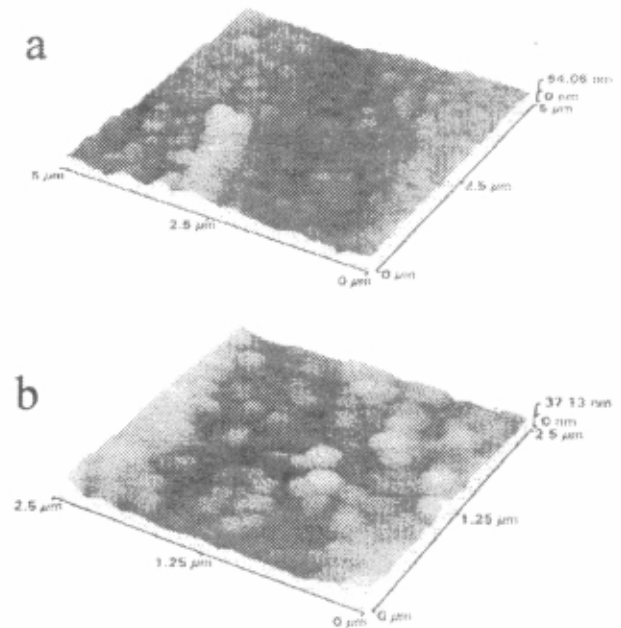
V spektrih XPS so odgovarjajoče konice, ki kažejo vezavne energije elektronov N 1s pri $396,6 \text{ eV}$ (sl. 3b), O 1s pri $529,5 \text{ eV}$ (sl. 3c) in C 1s pri $281,9 \text{ eV}$ (sl. 3d), značilne za kromov nitrid, oksid in karbid. Upoštevajoč samo Cr in N ima prevleka sestavo: 82 at% Cr in 18 at% N, kar se zadovoljivo ujema s sestavo, dobljeno z analizo AES.



Slika 3 a,b,c,d. XPS spektri Cr 2p, N 1s, O 1s in C 1s dobljeni okrog 70 nm pod površino krom-nitridne prevleke. Za primerjavo je na sliki 2a prikazan spekter Cr 2p za čisti krom.

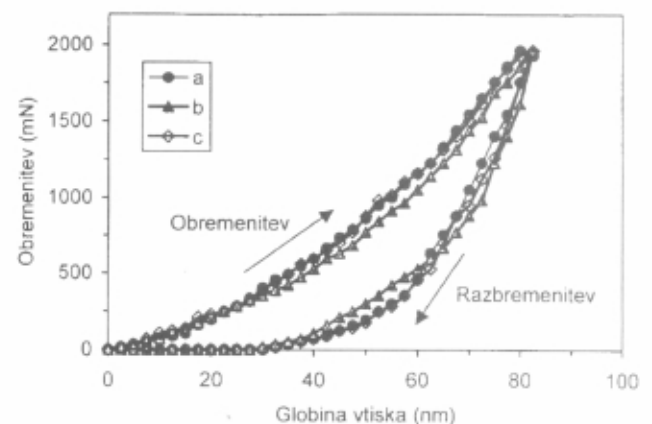
Topografijo prevleke CrN prikazujeta dve sliki AFM, posneti na dveh različnih področjih z velikostjo $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ (sl. 4a) in $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$ (sl. 4b). Meritev hrapavosti kaže, da je površina prevleke CrN gladka, s parametroma hrapavosti $R_a = 5,91 \text{ nm}$ in $RMS = 7,53 \text{ nm}$. Dinamična obremenitev in meritve globine vtisa omogočajo ugotavljanje mikrotrdote in Youngovega modula prevlek in tankih plasti. Diagram na sliki 5 prikazuje odvisnost globine vtiska diamantne konice v prevleki CrN med dinamičnim obremenilno-razbremenilnim preskusom. Meritev, ki nam da informacije o lastnosti prevleke, temelji na metodi Olivera in Phara /13/. Na sliki 5 so prikazane meritve, dobljene na treh različnih mestih prevleke, pri največji uporabljeni obremenitvi 2 mN. V drugem preskusu smo uporabili tudi obremenitev do 5 mN. Medtem ko je izmerjena trdota približno enaka za obe uporabljeni maksimalni obremenitvi, pa se Youngova modula razlikujeta (tabela 1). Razlog je v tem, da na

globino odtisa, dobljenega z večjo obremenitvijo 5 mN, že vpliva mehkejša jeklena podlaga. Kot zanimivost naj povemo, da pri obremenitvi z 20 mN ni več mogoče natančno izmeriti trdote prevleke CrN, ker se ta predre in merimo trdoto podlage.



Slika 4 a,b. AFM slike polikristalinične krom-nitridne prevleke, dobljeni na dveh različnih velikih površinah: (a) $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ in (b) $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}^2$. Parametra hrapavosti, ki ga kaže slika 3b sta: $R_a = 5,91 \text{ nm}$ in $RMS = 7,53 \text{ nm}$.

V tem delu ne navajamo rezultatov preiskav prevleke CrN, ki so jih dobili udeleženci pri projektu v drugih laboratorijih z metodami RBS, XRD, TEM in FTIR. Izmerili so tudi napetosti v prevleki, adhezijo, tribološke lastnosti in korozijsko odpornost. Na tem mestu naj



Slika 5: Krivulje, dobljene z dinamično obremenilno-razbremenilnim preskusom na treh različnih mestih krom-nitridne prevleke na jeklu, pri katerem smo uporabili maksimalno obremenitev 2 mN.

Tabela 1: Trdota in Youngov modul prevleke CrN na jeklu

Obremenitev	2mN	5mN
Trdota (GPa)	18,4 ± 1,2	19,6 ± 1,5
Youngov modul (GPa)	234 ± 12	198 ± 9,5

navedemo samo, da ima prevleka CrN z razmeroma visokim deležem kovinske komponente še dokaj visoko trdoto, dobre tribološke lastnosti, nizke notranje napetosti in dobro adhezijo na jekleni podlagi. Izvajalci teh preiskav pripravljamo skupno publikacijo, ki bo objavljena predvidoma v letu 1999 v specializirani reviji za to področje /8/.

4 SKLEP

Z AES- in XPS-profilno analizo prevleke CrN, nanesene na jeklene podlage s postopkom IBAD, smo v predelu bližje njeni površini ugotovili sestavo, ki približno odgovarja $Cr_{0,80}N_{0,20}$, in v bližini fazne meje CrN/jeklo sestavo blizu $Cr_{0,73}N_{0,27}$. Nestehiometrična krom-nitridna prevleka, ki je sestavljena iz drobnih kovinskih zrn Cr in nitridov Cr_2N in CrN /8/, je bila kontaminirana z ogljikom in kisikom. Hrapavost šibko oksidirane površine, izmerjena z metodo AFM, je bila: $R_a = 5,91$ nm in $RMS = 7,53$ nm. Mikrotrdota, dobljena pri maksimalni obremenitvi 2 mN, je bila $18,4 \pm 1,2$ GPa (okoli 1800 Vickersov), Youngov modul pa 234 ± 12 GPa.

5 ZAHVALA

Dr. P. Panjanu, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana in dr. B. Baretzky, Max-Planck Institut, Stuttgart se zahvaljujemo za diskusijo ter M. Wieland iz iste nemške institucije za tehnično pomoč. Delo je bilo opravljeno s finančno pomočjo Ministrstva za znanost in tehnologijo, Ljubljana (Projekt J2-7641-1534-99) in v okviru skupnega raziskovalnega programa Mednarodne agencije za atomsko energijo (IAEA), Dunaj (Projekt 9013/R2).

6 LITERATURA

- /1/ O. Auciello in R. Kelly (urednika), Ion Bombardment Modification of Surfaces, Elsevier, Amsterdam, 1984
- /2/ B. Navinšek, Trde zaščitne prevleke, Institutu "Jožef Stefan", Ljubljana, 1993
- /3/ K. Holmberg in A. Matthews, Coatings Tribology, Elsevier, Amsterdam, 1994
- /4/ D. Briggs, M. P. Seah (urednika), Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, John Wiley and Sons, Chichester, 1990
- /5/ A. Demšar in J. Lindav, Vakuunist, 27, 1992,10
- /6/ B. Navinšek, P. Panjan, Surf. Coat. Technol., 74-75, 1995, 919
- /7/ B. Navinšek, P. Panjan, I. Milošev, Surf. Coat. Technol., 97, 1997, 182
- /8/ P. Sioshansi in sodelavci, Surf. Coat. Technol., bo objavljeno v letu 1999
- /9/ S.J. Davis, N. C. Mac Donald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber, Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2. izdaja, Physical Electronics Industries, Inc., Eden Prairie, 1976
- /10/ B. Baretzky, B. Reinsch, U. Täffner, G. Schneider in M. Rühle, Z. Metallkd. 87
- /11/ V. Marinković, Vakuunist, 26, 1992, 3
- /12/ M. Vilfan in I. Mušević, Obzornik mat. fiz. 43,1996,16
- /13/ W. C. Oliver, G. M. Pharr, J. Mater. Res., 7,1992, 1564

DVTS - Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije - ob jubilejni 40. obletnici

Leto 1999 je za DVTS pomembno. Praznujemo namreč 40-letnico svojega obstoja. Štiri desetletja so že kar lepo obdobje in vsak zdrav organizem, ki se tega zave, nehotne ne ostane ravnodušen.

Naše društvo je pričelo formalno delovati l. 1959. kot slovenska sekcija za vakuumsko tehniko pri Elektrotehniškem društvu Slovenije. Na prvem strokovnem posvetovanju o vakuumski tehniki, oktobra 1960 v Ljubljani, je bil ustanovljen (23.X.60) Jugoslovanski center za vakuumsko tehniko, ki je prerastel v Jugoslovanski komite za vakuumsko tehniko (jan. 1963) - JUVAK, kasneje pa v Zvezo društev za vakuumsko tehniko Jugoslavije (27.X.1979) s sedežem v Ljubljani in predsednikom iz vrst naših vakuumistov. Slovenska sekcija je postala oktobra 1972 Republiško društvo za vakuumsko tehniko SR Slovenije in 25. jan. 1977 Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije - DVTS. Od leta 1991 živi in deluje DVTS kot samostojna nacionalna asociacija v novi državi Sloveniji. Vključeni smo v Mednarodno zvezo za vakuumsko znanost, tehniko in uporabo (IUVSTA), v Elektrotehniško zvezo Slovenije in v Zvezo inženirjev in tehnikov Slovenije. Naš sedež je vseh 40 let na Inštitutu za elektroniko in vakuumsko tehniko - IEVT v Ljubljani.

V zadnjem obdobju se število članov (ki svojo pripadnost potrjuje z vplačilom letne članarine) giblje med 130 in 150. Izvršni odbor ima pet do sedem sej na leto. Občni zbori društva so izvedeni redno, in če je le mogoče, jih kombiniramo s predstavitev kake tehnične zanimivosti. Naša revija "Vakuunist" izhaja vsake tri mesece in jo razpošljemo na blizu 400 naslovov, od tega nekaj tudi v tujino. Vsako jesen priredimo slovensko vakuumsko posvetovanje, ki poteka v okviru Konferenca o materialih in tehnologijah v Portorožu, spomladi pa skupno s hrvaškimi kolegi enodnevno strokovno srečanje. Nekateri naši člani uspešno delujejo na svojih raziskovalno razvojnih področjih, ki so poleg osnovnih vakuum-

skih tem (meritve in ustvarjanje vakuum) še znanost o površinah, tanke plasti, vakuumaska metalurgija, fizika plazme in nanotehnologije.

Poleg omenjenega smo lani:

- izdali strokovno knjižico "Tesnost sistemov in naprav"
- organizirali dva izobraževalna tečaja
- postavili domačo stran o DVTS na internetu
- obiskali tržaški sinhrotron Elettra z okrog 40 našimi člani.

Za leto 1999 so glavni cilji našega društva:

- dopolniti in ponatisniti strokovni učbenik "Vakuumaska tehnika"
- obeležiti 40-letnico društva
- pripraviti oz. sodelovati s Teh. muzejem Slovenije pri izvedbi razstave o vakuumski tehniki.

To je kratek zapis o dosedanjem delovanju in sedanjem stanju našega društva. Podrobneje se bomo z zgodovino DVTS seznanili v naslednjih številkah Vakuumista. Prav pa bi bilo, če ob taki obletnici pridemo na dan tudi s predlogi za vpeljavo novih dejavnosti in z idejami za izboljšavo obstoječih (izobraževanje, raziskave, strokovno svetovanje, standardizacija, informiranje, ...). Vabimo člane in druge - vse, ki nosite v sebi nabož nezadovoljstva(!) in ki ste svežih misli - da se oglasite s pripombami, z razmišljujočimi prispevki itd.

Pot med bolj razvite za mlado državo ni enostavna. Ali lahko na tej poti naše in sorodna društva tvorno pomagajo? Kakšna je vpetost strokovnih društev v slovensko gospodarstvo? Ali DVTS deluje v pravo smer? Ali sta domače znanje in tehnika potrebna za nacionalni obstoj? Kako pridobiti delo in posle s področij naših dejavnosti, kar je pomemben pogoj za ohranitev in za razvoj teh znanj?

Na sejah IO društva smo sklenili, da bomo našo obletnico obeležili skromno in delovno: ob vseh letošnjih aktivnostih po malem in malo bolj slovesno na posvetovanju v Portorožu.

Mag. Andrej Pregelj, predsednik DVTS
in organizacijski odbor za 40-letnico