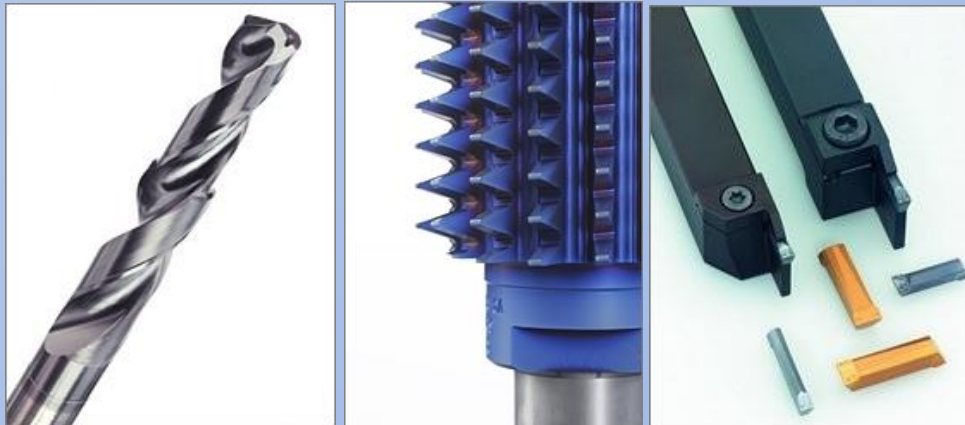


Nanoštruktúrované tvrdé vrstvy – súčasné trendy

Marián Mikula

Katedra experimentálnej fyziky

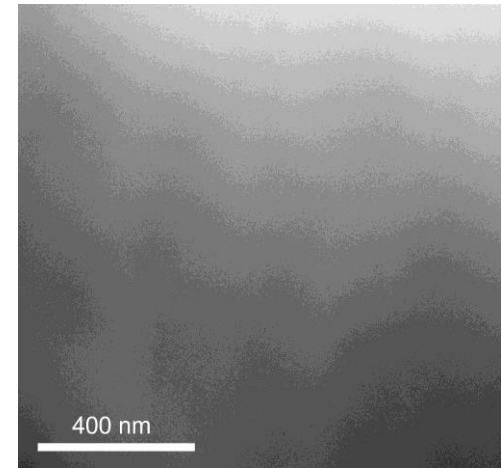
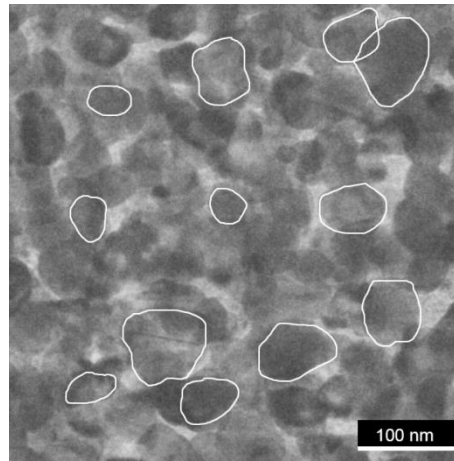
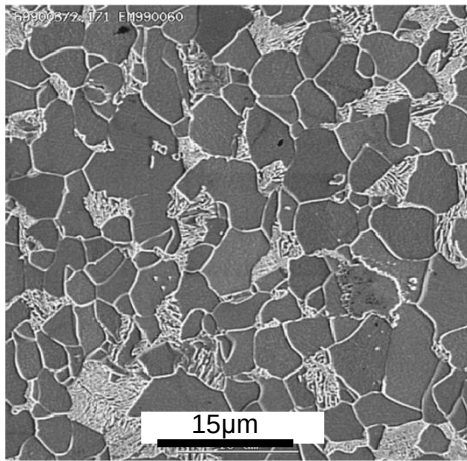
FMFI UK



Obsah

- Čo je nanoštrukturovaný materiál? Klasifikácia NM. Definícia NM z hľadiska tvrdosti.
- Rozdelenie tvrdých NM vrstiev
- Príprava tvrdých NM vrstiev
- Nanoštrukturovaný materiál vs. stabilita
- Súčasné požiadavky priemyslu na vlastnosti tvrdých nanoštrukturovaných materiálov
- Nové koncepty tvrdých nanoštrukturovaných materiálov a príklady
- Záver

Konvenčné hrubozrnné materiály vs. nanoštrukturované materiály



Mikro

Veľký podiel hraníc zŕn

Nano

Bez hraníc

Amorfne

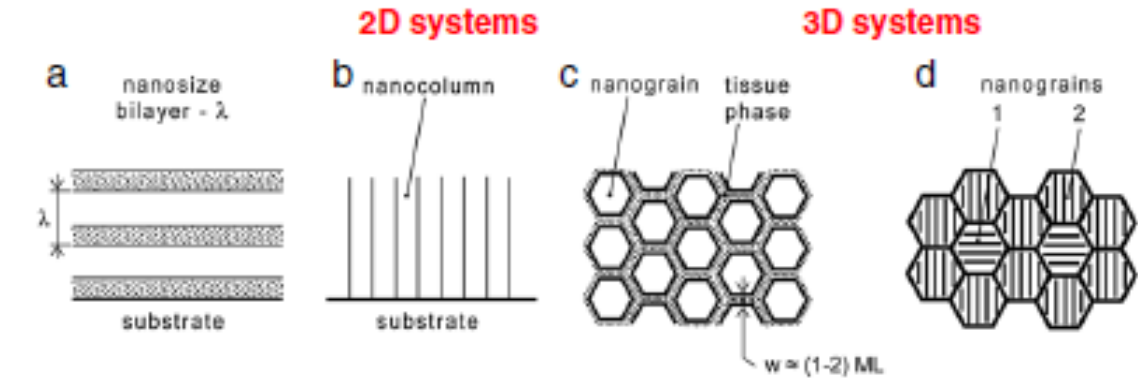
Pomer plocha **S** zŕn k ich objemu **V** ($S/V > 0,1$) rezultuje:

- Zvyšovanie dominancie hraníc zŕn pri znižovaní veľkosti zrna **d**
- Redukcia procesom vo vnútri zŕn (generovanie dislokácií)
- Podpora nových procesov: klzanie zŕn po hraniciach, zvyšovanie medziatómových interakcií medzi susednými zrnami

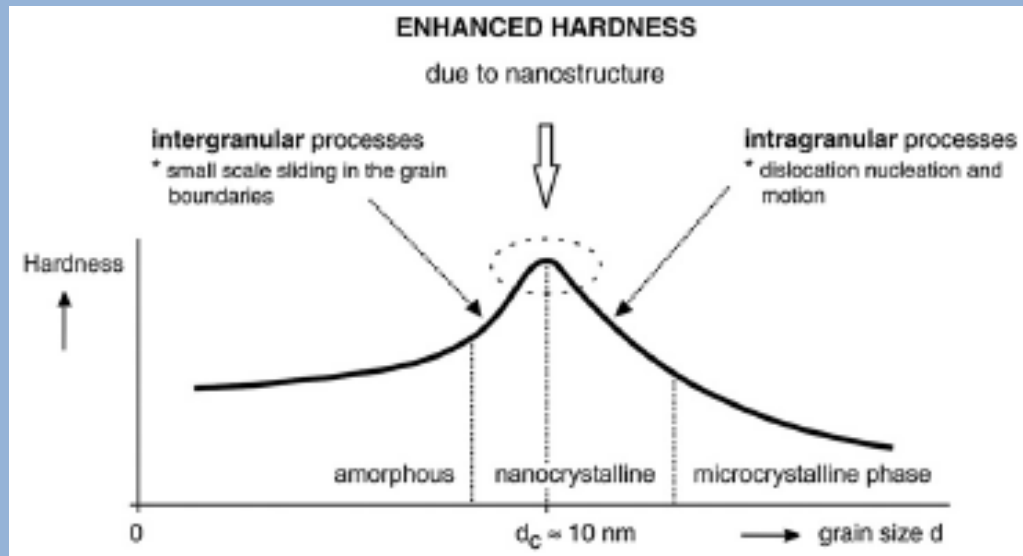
Výrazné zmeny nanomateriálov v porovnaní s hrubozrnnými je výsledkom:

- Základné zmeny v nanoštruktúre, veľkosť zŕn, tvar a orientácia kryštálov, vzdialenosť medzi zrnami, fázové modifikácie, atď
- Zdokonalenie chemických väzieb medzi atómami najbližších zŕn

Klasifikácia nanoštrukturovaných materiálov



- (a) multivrstvové heteroštruktúry, kde sa periodicky striedajú monovrstvy s hrúbkou niekoľkých nanometrov a rôznym chemickým zložením,
- (b) kolumnárne (rovnoosé) nanoštruktúry,
- (c) nanozrná obklopené veľmi tenkou (1-2 atomové vrstvy) spojovacou fázou (nanokompozitné materiály)
- (d) zmes nanozrín s rozdielnou kryštalografickou orientáciou a/alebo rozdielnymi fázami.



Hall-Petchov vzťah

$$\sigma_y = \sigma_0 + k \frac{1}{\sqrt{d}}$$

σ_y medza pevnosti v ťahu [MPa]

σ_0 napätie potrebné na pohyb dislokácií [MPa]

k materiálová konštanta

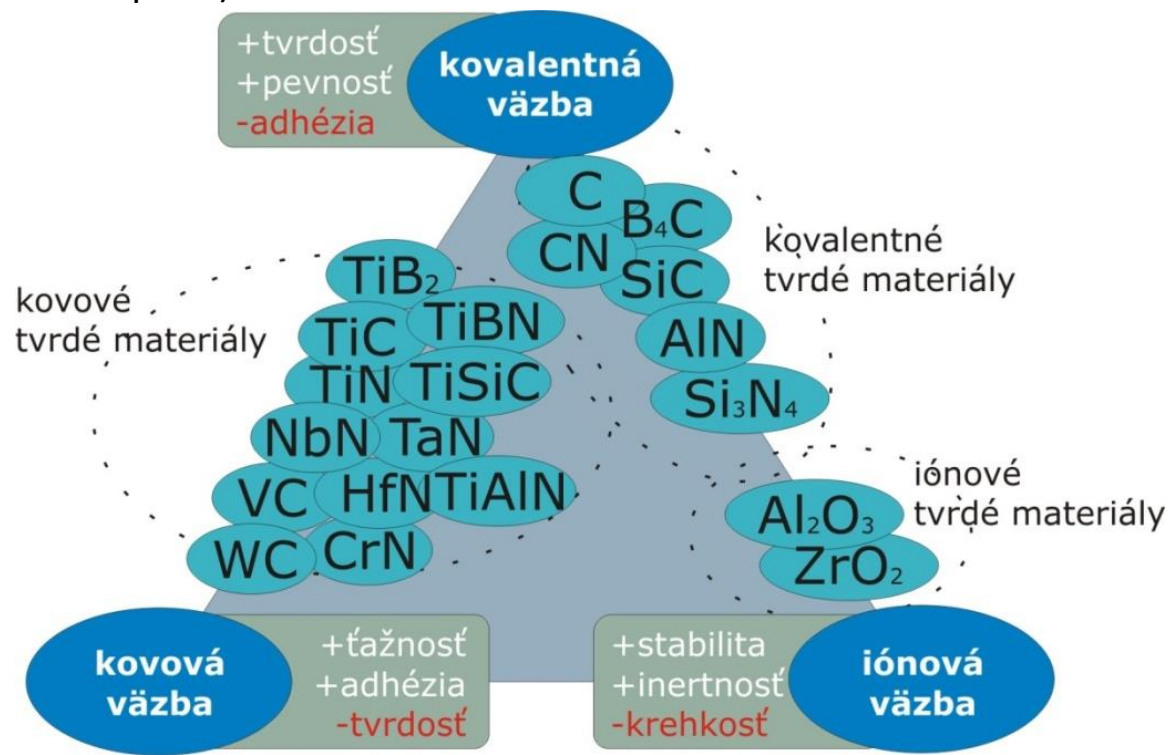
d priemerná veľkosť zrna [nm]

Tvrdosť nanoštrukturovaných materiálov

- Intrinzicky tvrdé vrstvy (štruktúrny charakter, väzby)
- Extrinzicky tvrdé vrstvy (defekty, vnútorné napätia)

Tvrdé vrstvy < 40 GPa
Supertvrdé vrstvy 40 – 80 GPa
Ultratvrdé vrstvy 80 – 100 GPa

10 GPa ≈ 1000HV



- **Jednofázové (binárne)** tvrdé vrstvy na báze TM-nitrid/karbid – kolumnárna štruktúra (TiN, CrN, ZrN, TiC), kubická priestorovo centrovaná mriežka (fcc)
- **2D nanoštruktúrované** tvrdé vrstvy TM-diborid (TiB_x, CrB_x) – nanokolumnárna štruktúra
- **3D nanoštruktúrované (ternárne)** tvrdé vrstvy (Ti-Al-N, Cr-Al-N, Ti-B-N, Zr-Cu-O, Al-Si-O, atď.)
- **Kvaternárne a multiprvkové** tvrdé vrstvy (Ti-Al-N+ Cr, Ta, Nb, W, Mo, Y, atď.)

Fyzikálne depozície z pár (PVD techniky) – najmä magnetrónové naprašovanie

- Iónmi asistovaná depozícia – HiPPMS – vysoká ionizácia plazmy 80%
- Veľa depozičných parametrov – materiálový dizajn vrstiev
- Nízke depozičné teploty – pokrývanie materiálov citlivých na vysoké teploty

$$E_T = E_{sh}(T_s, t_d) + E_p(U_s, i_s, p_T, a_D, t_d) + E_{ch}(t_d, T_{ch}) + E_{mt}(W_d, t_d, d_{S-T}) + E_{rad}(t_d)$$

- ohrevom substrátu E_{sh}
- premenou kinetickej energie bombardujúcich iónov E_{bi} a rýchlych neutrónov E_{fn} pri dopade na povrch rastúcej vrstvy, kde $E_p = E_{bi} + E_{fn}$
- teplom získaným počas formovania fáz E_{ch} pri exotermických chemických reakciách
- ohrevom z odprašovaného terča E_{mt}
- radiáciou z plazmy E_{rad}

T_s je teplota substrátu
 t_d je doba depozície
 p_T je celkový tlak pracovných plynov
 $W_d = U_d I_d / S$ je plošná hustota výkonu
 U_d a I_d sú napätie a prúd v magnetróne
 S je plocha terča
 d_{S-T} je vzdialenosť substrát-terč
 U_s a i_s sú predpätie a prúd na substráte
 a_D je depozičná rýchlosť.

Nanoštruktúrovaný materiál – metastabilná fáza

■ Zotavenie štruktúry

- Anihilácia defektov, relaxácia vnútorných napätí

■ Teplotná stabilita nanoštruktúry

- Kritická teplota transformácie (dokedy je to nano?)
- Dekompozícia, jej mechanizmus a produkty

■ Oxidačná odolnosť

- Produkty oxidácie
- Oxidačná kinetika

■ Mechanické vlastnosti

- Nízka húževnatosť
- Slabá odolnosť proti trhlinám a krehkému lomu

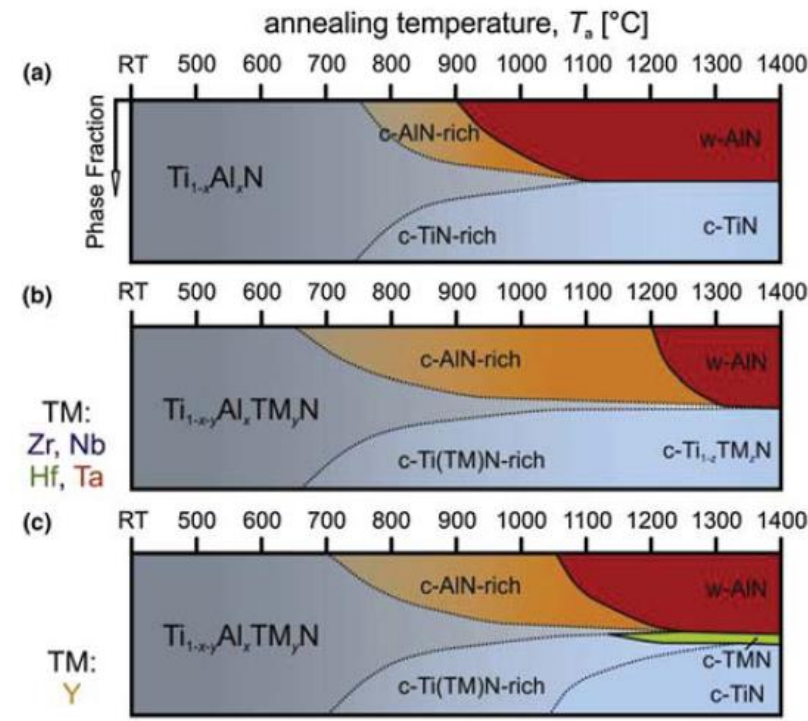
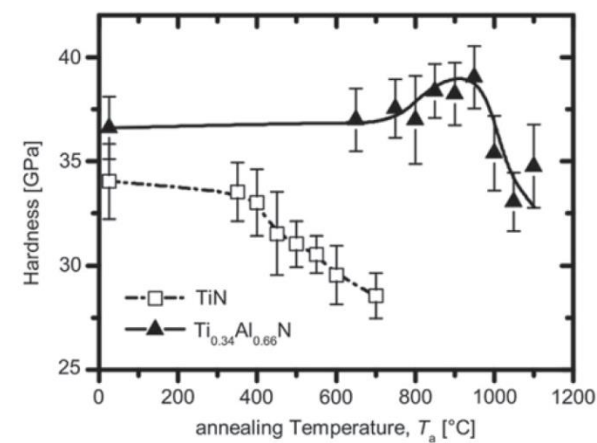
Súčasné požiadavky

- **Nanoštruktúrny charakter tvrdých vrstiev pri teplotách nad 1000°C**
 - Vytváranie multikomponentných vrstiev pridávaním legujúcich prvkov a posúvanie teploty dekompozície
 - Amorfne materiály
- **Odolnosť vrstiev proti oxidácii nad 1000°C**
 - Bezporovité, ochranné oxidové filmy, amorfne vrstvy
- **Zvyšovanie húževnatosti a odolnosti proti trhlinám**
 - Legovanie ušľachtilými (Ta, Nb, V,...) alebo mäkkými kovmi (Cu, Al)

Nanoštruktúrny charakter tvrdých vrstiev pri teplotách nad 1000°C

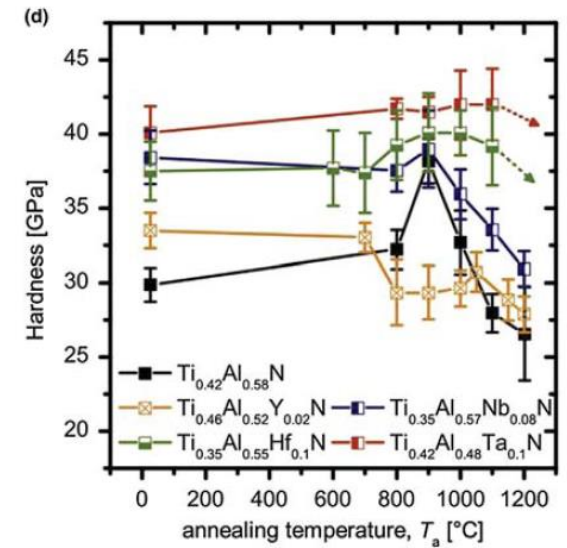
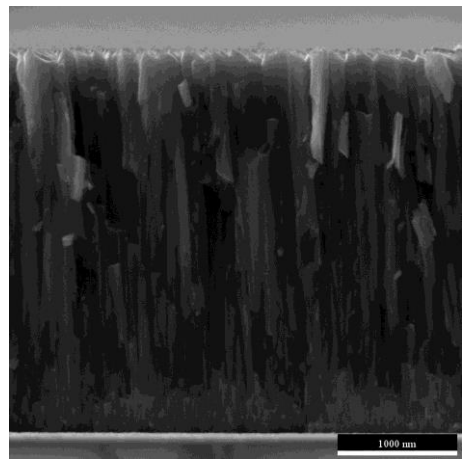
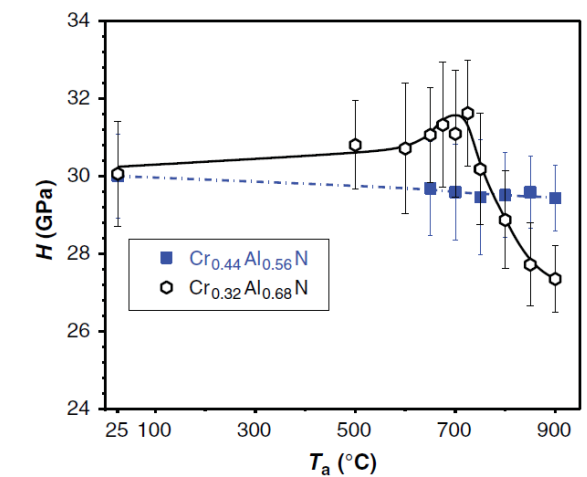
Ti-Al-N tvrdé vrstvy –

fcc-TiAlN tuhý roztok rozpad na fcc-TiN+w-AlN



Cr-Al-N tvrdé vrstvy –

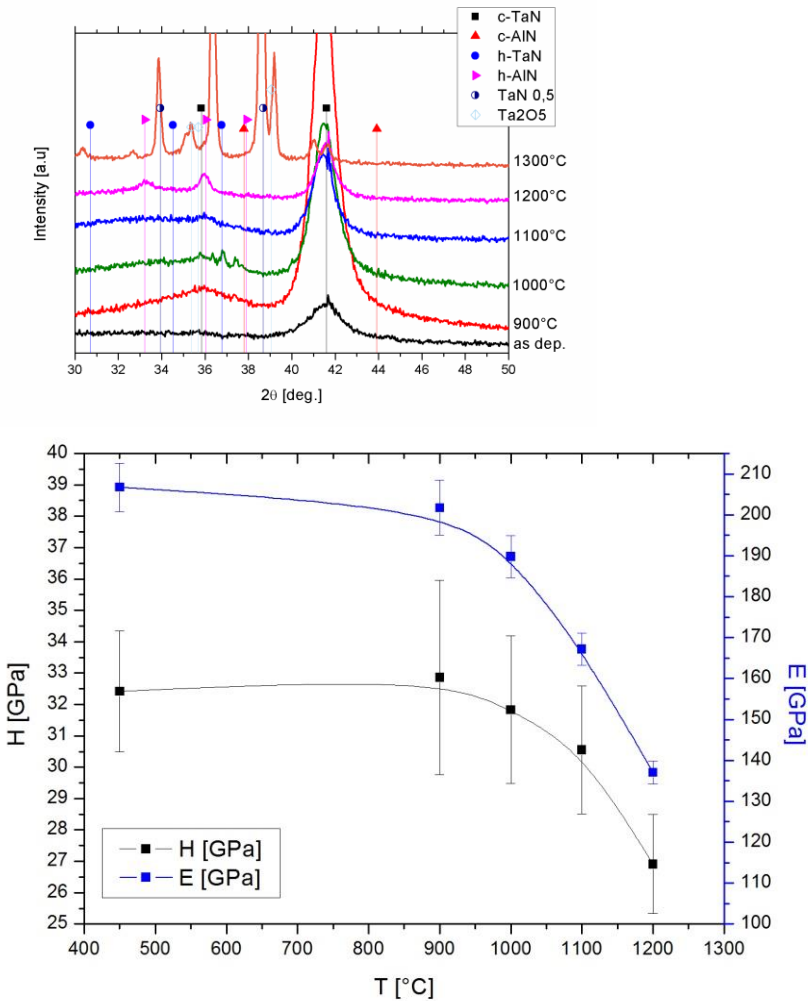
fcc-CrAlN tuhý roztok rozpad na fcc-CrN (Cr_2N) +w-AlN



Nanoštruktúrny charakter tvrdých vrstiev pri teplotách nad 1000°C

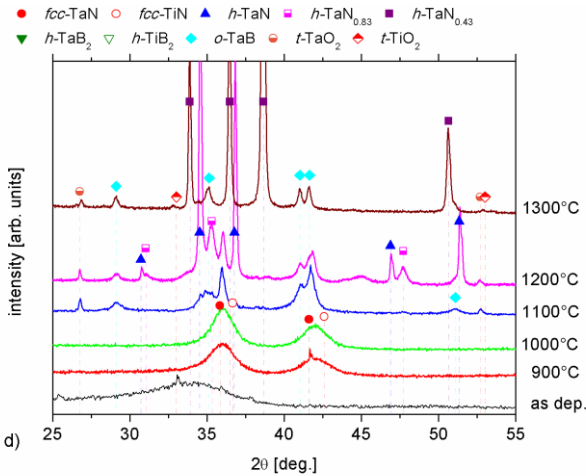
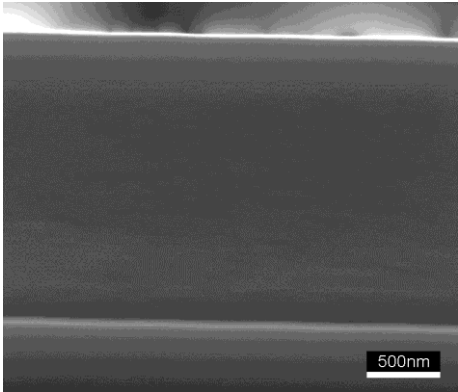
Ta-Al-N tvrdé vrstvy

- Nanoštruktúra - metastabilný tuhý roztok ***fcc-TaAlN***
- Rozpad tuhého roztoku pri teplote **1200°C**: *h-TaN*, *w-AlN*
- Vysoké hodnoty tvrdosti ~ 30 GPa nad teplotu **1100°C**

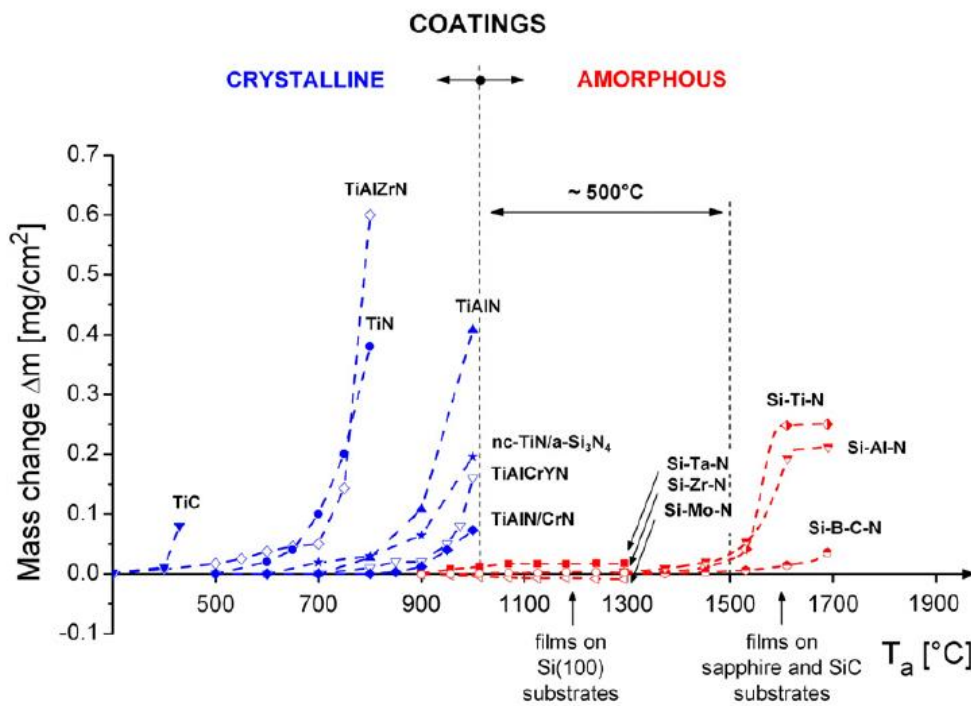


Ti-B-Ta-N tvrdé vrstvy

- Legovanie nanokompozitných Ti-B-N tvrdých vrstiev ťažkotaviteľnými prvkami (Ta, V, W, Nb, Mo)
- Amorfna vrstva
- Teplotná stabilita kvarternárnych systémov do 1000°C
- Vysoké hodnoty tvrdosti ~ 25 GPa pri Ta 40at.%

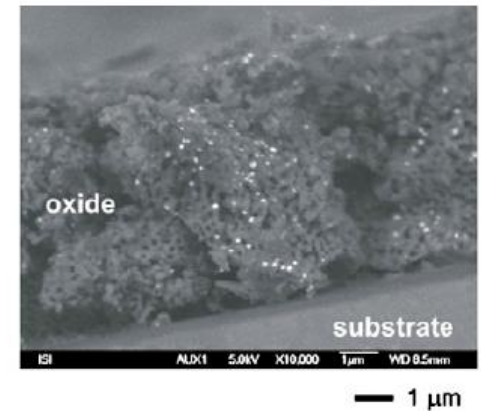
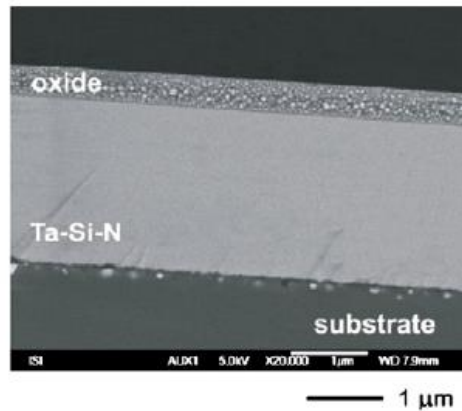
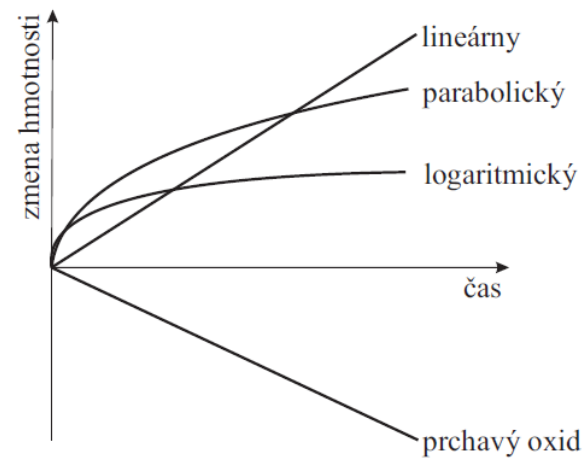
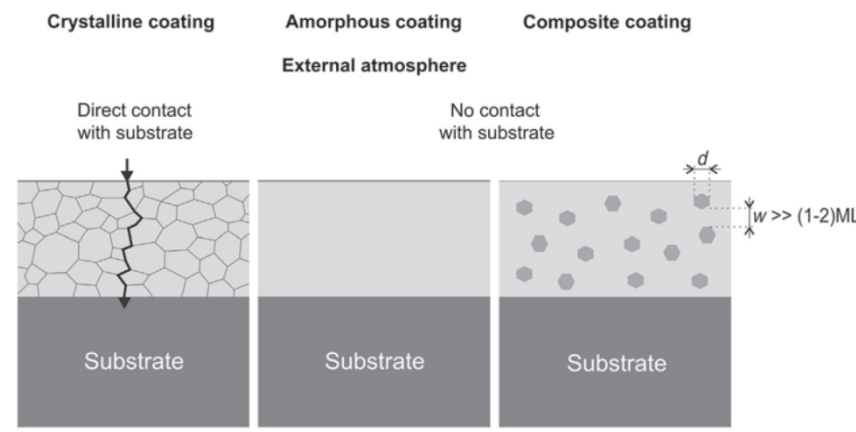


Oxidačná odolnosť nanoštrukturovaných tvrdých vrstiev



Amorfné vrstvy

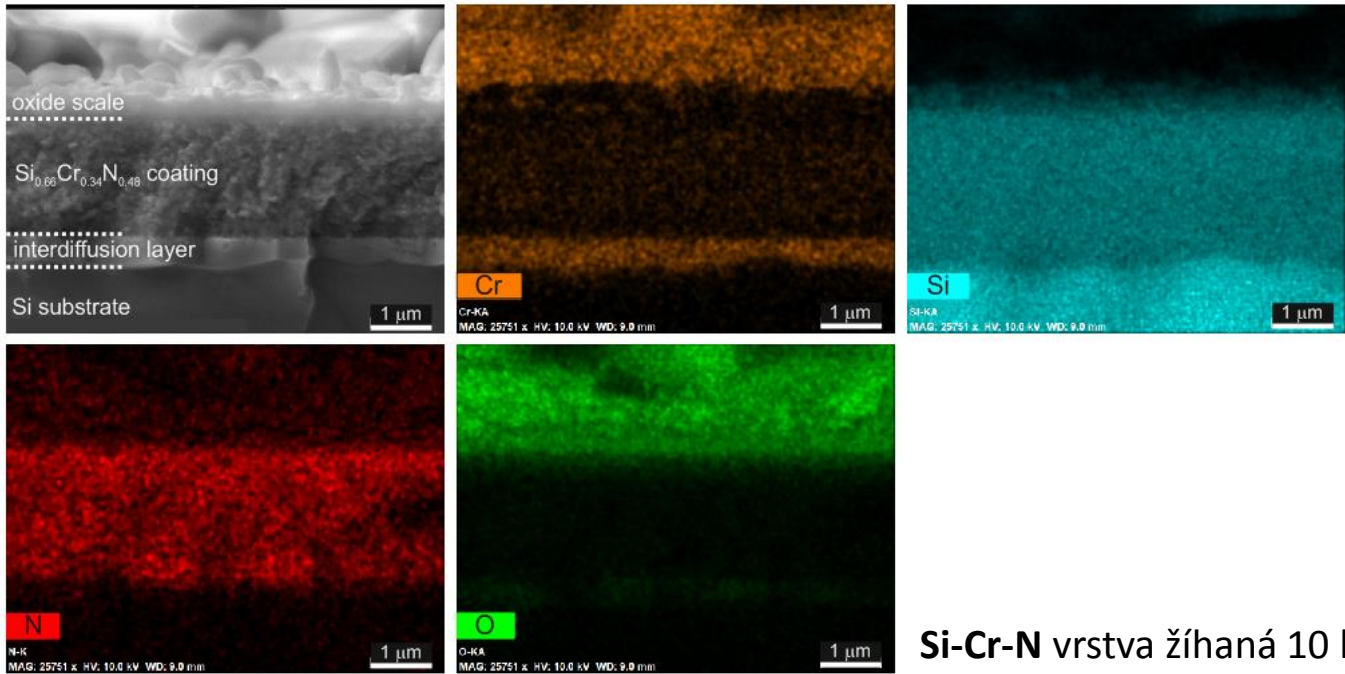
- Absencia hraníc zŕn
- Nižšie hodnoty tvrdosti
- Krehkosť



Oxidačná odolnosť nanoštruktúrovaných tvrdých vrstiev

Amorfné vrstvy

- na báze nitridov **α -(Si₃N₄/MeN); α -Si-Me-N** (>50 vol.% Si, Me=Cr, Ti, Zr)
- na báze oxidov **nc -MeO_x/ α -MeO_y**, nc -ZrO₂/ α -SiO₂; nc -(γ -Al₂O₃)/ α -Al₂O₃; α -Al-Ti-O
- Výborná oxidačná odolnosť nad 1200°C

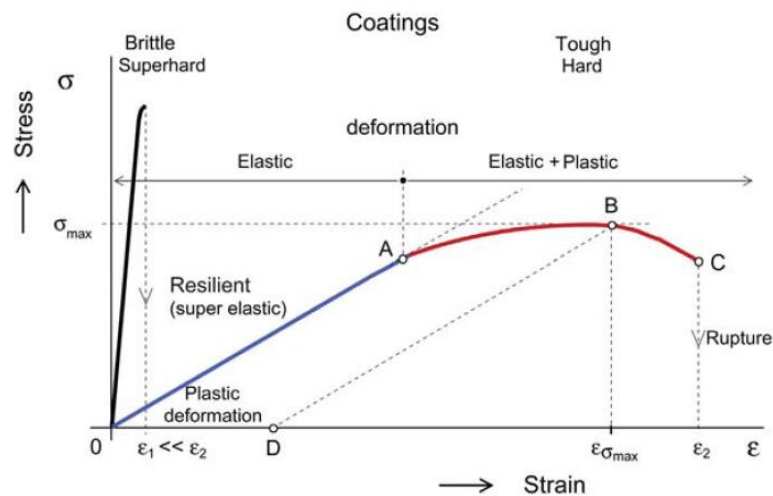


Si-Cr-N vrstva žíhaná 10 hodín pri 1100°C na vzduchu

Zvyšovanie húževnatosti a odolnosti proti trhlinám

Tvrdé vrstvy – konštrukčná keramika

- krehkosť, slabá plasticita
- náchylnosť na tvorbu trhlín
- nízka húževnatosť



Hookov zákon $\sigma = \epsilon \cdot E$

$H/E > 0,1$ – zvyšujeme húževnatosť

Zvyšovanie húževnatosti tvrdých vrstiev

- Znižovať modul pružnosti E
- Legovať vrstvy vysokotavitelnými materiálmi (Ta, Nb, V, W,...)
- Primiešavať mäkké kovy (Cu, Al)

TiN, CrN, Ti-Al-N + > 25 at.% Ta, V, Nb, Mo, W

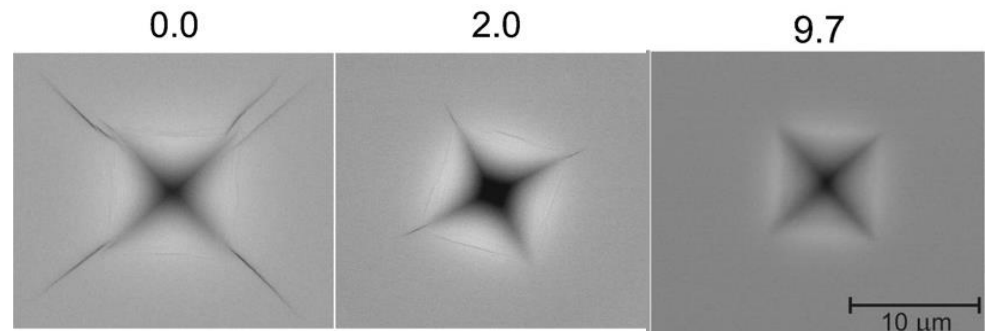
Al-Cu-O

Al-Cu-N

Zr-Al-O

Si-Zr-O

Al-Cu-O vrstvy Cu > 0at.%



Záver

- Stabilizácia nanoštruktúrneho charakteru Ti-Al-N a Cr-Al-N pridávaním ďalších prvkov – tvorba kvaternárnych systémov
- Zvyšovanie oxidačnej odolnosti konceptom amorfných vrstiev
- Vytváranie protekčných „dobrých“ oxidov na povrchu vrstiev, ochrana vysoko nad 1000°C
- Zlepšovanie húževnatosti pomocou legovania kovmi – vytváranie viazložkových nanoštruktúr

ĎAKUJEM ZA POZORNOST

- [1] J. Musil, P. Zeman and P. Baroch, Hard Nanocomposite Coatings, Comprehensive Materials Processing, vol. 4, Elsevier, 2014; 325-354
- [2] M. Mikula, *et al*: Thermal stability and structural evolution of quaternary Ti-Ta-B-N coatings. Surface and Coatings Technology, (2014), vol.259, p.698-706.
- [3] M. Mikula, *et al*: Thermal stability and high-temperature oxidation behavior of Si–Cr–N coatings with high content of silicon, Surface and Coatings Technology, (2013), vol.232, p.349-356.