ASPECTE TEORETICE PRIVIND UNELE PROPRIETĂŢI MECANICE ŞI TRIBOLOGICE ALE STRATURILOR SUBŢIRI DE TIP MeN_x (Me = Ti, Zr, Ta)

THEORETICAL ASPECTS ON SOME MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF MeN_x (Me = Ti, Zr, Ta) THIN FILMS

Dida CONSTANTIN, Daniel MUNTEANU
Transilvania University of Brasov, Romania

Rezumat. Această lucrare prezintă un studiu bibliografic privind proprietăţile mecanice şi tribologice ale straturilor subţiri de tip MeN_x (Me = Ti, Zr, Ta). Diferite cercetări au demonstrat faptul că aceşti compuşi, obţinuţi sub formă de straturi subţiri, prezintă bune proprietăţi mecanice, tribologice, o bună rezistenţă la coroziune etc.

Din dorinţa de extindere a ariei de aplicabilitate a acestor tipuri de straturi, în ultimul timp cercetările s-au extins şi s-au axat pe găsirea unor compoziţii care să ofere simultan un caracter aplicativ multifunctional, înţelegând prin aceasta asocierea de bune proprietăţi mecanice, tribologice, electrice, optice şi decorative.

Cuvinte cheie: straturi subţiri, metale de tranziţie, nitrură, duritate, uzură, frecare

Abstract. This paper presents a bibliographical study concerning the mechanical and tribological properties of MeN_x type (Me = Ti, Zr, Ta) coatings. Various researches have shown that these types of MeN_x compounds revealed good properties in terms of hardness, friction, wear and corrosion aspects.

Wishing to extend the practical applicability area of these compounds, in the last time, the researches were focused for finding optimal compositions which could offer the multifunctional character. That means, coating with good mechanical, tribological, electrical, optical and decorative aspects, in a simultaneously mode.

Keywords: thin–films, transition metal, nitride, hardness, wear, friction

1. Introducere

În ultimii ani s-a acordat o importanţă deosebită în ceea ce priveşte dezvoltarea domeniului Ingineriei Suprafeţelor, urmărindu-se posibilitatea de a conferii suprafeţelor diferitelor produse un caracter aplicativ multifuncţional, înţelegând prin aceasta asocierea simultană de bune proprietăţi mecanice, tribologice, electrice, optice şi decorative. În acest mod s-a încercat extinderea ariei de aplicabilitate a unui produs, cu referire la diferite domenii precum industria diferitelor categorii de scule, dispozitive şi verificatoare, bio-inginerie, industria de automobile, industria aerospaţiala, decoraţiuni etc.

Referitor la scopul anterior amintit, diferitele procedee de depunere a straturilor subţiri, din cadrul metodelor CVD şi PVD, au jucat un rol important în sectorul Ingineriei Suprafeţelor. Straturile subţiri dezvoltate în cadrul sistemului MeN_x, de tip nitruri ale metalelor tranziţionale (Me = Ti, Zr, Ta), au fost frecvent utilizate, atunci când s-a discutat despre multifuncţionalitate, având în vedere proprietăţile deosebite pe care le conferă produselor, în zona superficială, dar şi a posibilităţii relativ uşoare de modificare a acestor proprietăţi, prin baleierea raportului compoziţional Me/N.

Din punct de vedere tribologic nitrurile metalelor tranziţionale MeN_x se remarcă prin

1. Introduction

In the last years, a special importance was granted to the development of the Surface Engineering field, focusing the research activity to the possibility for offering to the surfaces a multi-functional character; this character supposes simultaneous collocation of performant mechanical, tribological, electrical, optical and decorative properties. In this way some researches tried to extend the application area of a product, referring to different fields such as the industry of different categories of tools, devices and checkers, the biomedical domain, the cars industry, the aerospace industry, decorations etc.

Regarding the above mentioned purposes, the different deposition processes of thin films, belonging to CVD and PVD deposition methods have played an important role in Surface Engineering sector. The thin layers developed inside of the MeN_x, system type (Me = Ti, Zr, Ta), were frequent used, when we talk about multi-functionality. This aspect is correlated with the special properties of the films which give to the products, in the superficial area, performant properties and the possibility for tuning properties by variation of compositional ratio Me/N.

From tribological point of view, the transition metal nitrides - MeN_x are characterized by

proprietăţile performante, incluzând duritate ridicată, rezistenţă la uzare şi la coroziune, stabilitate la temperatură ridicată, aspect decorativ plăcut etc. Astfel din acest punct de vedere, aceşti compuşi se studiază în prezent pe scară largă, devenind importanţi pentru aplicaţii cum ar fi şi cele de tip tribologic [1].

Straturile subţiri de tip TiN_x, ZrN_y, TaN_z pot fi depuse într-un mod eficient, prin utilizarea diferitelor procedee de depunere din cadrul metodei de depunere fizică din vapori PVD (Physical Vapour Deposition). Pentru prepararea acestor compuşi sub formă de straturi subţiri este necesar un control atent al mărimii fluxului de gaz reactiv (în acest caz azotul), având în vedere faptul că acesta influenţează semnificativ proprietăţile finale ale straturilor, prin compoziţia compusului. În concluzie, pe baza unei abordări inteligente a fabricării acestor compuşi există posibilitatea direcţionării proprietăţilor lor în sensul dorit, pentru anumite aplicaţii industriale.

Referitor la diferitele posibilităţi aplicative ale acestor straturi, pot fi considerate cele prezentate în diferite lucrări publicate; astfel se poate preciza că straturile de tip nitrură de titan (TiN_x) sunt frecvent utilizate pentru îmbunătăţirea proprietăţilor tribologice, a sculelor de aşchiere fabricate din oţel rapid de tip AISI-M2, în vederea îmbunătăţirii performanţelor de aşchiere [2]. Investigarea tribologică a acestor scule tratate superficial a dus la concluzia că utilizarea procedeelor aferente metodei PVD pentru obţinerea acestor straturi a contribuit la creşterea semnificativă a durabilităţii sculelor [2]. În acelaşi timp straturile de tip TiN_x oferă sculei o bună protecţie la coroziune şi conferă suprafeţei aşchiate o rugozitate minimă.

Cercetările realizate pe straturile de TiN_x asupra defectelor superficiale, caracteristicilor de frecare şi asupra coeficientului de uzură, au arătat că utilizarea metodei PVD pentru obţinerea acestor straturi poate reduce în mod semnificativ procesul de uzare şi poate elimina scoaterea prematură din uz a componentelor. Straturile de TiN_x oferă sculelor şi o bună protecţie la coroziune în condiţiile menţinerii unui grad de finisare al suprafeţei ridicat (rugozitate scăzută).

Pe de altă parte, în timpul aşchierii, temperaturile dezvoltate de procesul de frecare la interfaţa sculă-piesă sunt în jurul valorilor de 450-500 °C, astfel că nu există pericolul deformării substratului de oţel din care este fabricată scula, respectiv cel al modificării proprietăţilor mecanice specifice stratului depus [2].

performant properties, including here a high hardness, good wear and corrosion resistances, high temperature stability, nice decorative appearance etc. Thus, from this point of view, these compounds are widely studied in present, becoming important for applications such as the tribological ones [1].

Thin layers TiN_x, ZrN_y, TaN_z, types, can be deposited in an efficient mode, by using different procedures deposition of the Physical Vapour Deposition (PVD) method. For preparing of this compounds as thin films, it is necessary a very attentive control of reactive gas flow (nitrogen), taking into account that this flow influences the final properties of the layers through the participations of the atomic elements present in the composition. As a conclusion, based on an intelligent approach of the fabrication of these materials, there is possibility to tune their properties in the required direction, for certain industrial applications.

Regarding to the different practical application possibilities of these layers, it can be considered certain examples presented in different papers; thus, it can be considered titanium nitrides (TiN_x) films which are on a large scale used for improving of the tribological properties of different cutting tools manufactured from high speed steel, AISI-M2 type [2]. Tribological investigation of these superficial treated tools led to the conclusion that using different PVD processes for obtaining the layers, concurred to increase the durability [2]. At the same time, TiN_x films offer to the tool a good corrosion protection and provide to the manufactured surface a minimum roughness.

Measurements of surface defects, friction characteristics and wear coefficient made on TiN_x, layers, revealed that using Physical Vapour Deposition (PVD) method for obtaining these layers, can contribute effectively for reduce wear process and for minimize components loss. The TiN_x layers offer to the tools a good corrosion protection and surface finishing, in addition to a high wear resistance and low friction coefficient (roughness low).

On the other hand, during the cutting process, temperatures developed at tool-piece interface (due to the friction) are around 450-500°C. There is no risk of tool-steel substrate deformation the steel, and also there is no risk of modifying the specific mechanical properties of the deposited layer [2].

Conform mai multor lucrări în domeniu [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], caracterizarea straturilor de tip TiN_x a generat obţinerea unor rezultate favorabile referitoare la proprietăţile mecanice şi tribologice ale acestora, datorită unei durităţii ridicate oferită şi de o stare de tensiuni remante de compresiune favorabilă, care conferă în final o excelentă comportare la uzare. Aceste proprietăţi au permis utilizarea acestor straturi în fabricarea unor piese specifice industriei de automobile, unor diferite componente industriale, scule, straturi decorative, straturi rezistente la abraziune depuse pe oţeluri de scule etc.

Referitor la straturile de tip ZrN_y, conform [10], acestea prezintă bune proprietăţi mecanice şi tribologice, duritate ridicată, temperatură de topire ridicată, rezistenţă foarte bună la coroziune, ductilitate bună. Totodată, aceste straturi prezintă un grad înalt de aplicabilitate în diferite domenii industriale, precum în bio-inginerie, în medicină sau în industria chimică.

Straturile subţiri de tip ZrN_y pot fi sintetizate prin Depunere Chimică din Vapori – CVD, Depunere cu Laser Pulsatoriu – PLD, Depunere Fizică din Vapori asistată de fascicule electronice – EBPVD, Depunere prin pulverizare (Sputtering), Depunere prin PVD în arc catodic [11].

Compuşii de tip TaN_z obţinuţi, de asemenea sub formă de straturi subţiri, au atras o atenţie deosebită în ultimii ani datorită proprietăţilor remarcabile, dintre care se pot enumera stabilitatea termică bună, temperatura de topire ridicată, proprietăţile optice, conductivitate electrică ridicată, rezistenţa înaltă la coroziune şi duritatea ridicată, fiind recomandaţi pentru aplicaţii tribologice [12].

De asemenea, conform [13], straturile subţiri de tip TaN_z au devenit foarte atractive pentru aplicaţii cum ar fi: elemente structurale în cadrul unor circuite integrate, suprafeţe cu rol tribologic, straturi anti-corozive, unele componente utilizate la fabricarea de rachete, aeronave etc.

Tabelul 1 prezintă valori ale temperaturii punctului de topire şi ale durităţii, pentru o serie de compuşi binari (nitruri şi carburi ale unor metale tranziţionale), sub formă de straturi subţiri.

Referitor la compuşii amintiţi anterior, se poate observa că straturile de nitrură de tantal TaN_z, au o temperatură de topire de cca. 3300 °C, valori de duritate de 1450 HV, în comparaţie cu TiN_x şi ZrN_y, care prezintă temperaturi de topire uşor inferioare, de 2950 °C, respectiv 2980 °C, şi valori de duritate mai mari, 2100 HV respectiv 1600 HV.

According to several papers developed in this field [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9], the high hardness and favourable compressive stress state, provide to the TiN_x films an excellent wear behaviour, and generally, performant tribological properties.

The properties of TiN_x type compounds allowed the use of these layers in the automotive industry, for fabrication of various industrial components, tools, decorative coatings, abrasion-resistant coatings deposited on tool steels, hard coatings etc.

Regarding to the ZrN_y type thin layers, these ones present good properties such as: high mechanical and tribological properties, high hardness, high melting point, high corrosion resistance, good ductility. At the same time, these thin layers present a high degree of applicability in different industrial fields, such as in bio-engineering, medicine, industrial chemistry [10].

ZrN_y thin layers can be sintered by various techniques, like Chemical Vapour Deposition - CVD, Pulsed Laser Deposition - PLD, Physical Vapour Deposition assisted by Electron Beam - EBPVD, Sputtering Deposition, and the PVD Cathodic Arc Deposition [11].

A special attention was drowned, in the last years, for TaN_z thin layers. Due to the remarkable physical and chemical properties, among which we can enumerate a good thermal stability, high melting point, good optical properties, and a high electrical conductivity, high resistance to corrosion and high hardness, the TaN_z films are recommended for different applications and also for the tribological ones [12].

Thus, according with [13], thin layers - TaN_z types become very attractive for applications such as: structural elements inside of integrated circuits, surfaces with tribological role, anti-corrosion coatings, and a few components used in the fabrication of rackets, aircrafts, etc.

Table 1 presents certain values for hardness and for melting point temperatures, in the case of binary compounds (nitrides and carbides of some transition metals) as thin layers.

Concerning the compounds previously described, it can be observed that the tantalum nitride layers - TaN_z, have a melting temperature of about 3300°C and 1450 HV, in comparisson with TiN_x and ZrN_y, which revealed slightly lower melting temperatures, of 2950°C, respectively 2980°C and higher values for hardness, 2100 HV and 1600 HV respectively.

Tabelul 1. Duritatea şi temperatura de topire pentru diferiţi compuşi sub formă de straturi subţiri dure [13]
Table 1. Hardness and melting temperature of some hard coating materials [13]

Coating	Hardness (HV)	Melting temperature (°C)
Transition metal borides / carbides / nitrides		
HfC	2700	3930
TaC	1500 ±500	3980
TaN	1450	3300
TiC	2800	3070
WC	2200 ±100	2770
ZrC	2560	3440
TiN	2100	2950
ZrN	1600	2980

2. Aspecte concrete privind proprietăţile mecanice şi tribologice ale straturilor subţiri de tip MeN_x (Me = Ti, Zr, Ta)

În lucrarea [14] s-a efectuat un studiu privind valoarea coeficientului de frecare şi a rezistenţei la uzare în funcţie de încărcarea cuplei de frecare, pentru o serie de straturi subţiri de tip TiN, cu o grosime de peste 500 μm, obţinute prin intermediul procedeului de spreiere reactivă în plasmă – (Reactive Plasma Spraying – RPS).

Acest studiu s-a realizat în condiţii de frecare uscată, într-un mod comparativ, pe probe din oţel rapid AISI-M2 acoperite şi neacoperite cu TiN. Cupla propriu-zisă de frecare a fost constituită din proba acoperita cu strat de tip TiN (fixă) şi o semicuplă mobilă de oţel de rulmenţi, în condiţiile unei mişcări liniare de „dute-vino”, cu viteza liniară de 0,4 m/s.

Astfel, referitor la coeficientul de frecare, conform figurii 1, acesta a scăzut semnificativ în cazul probelor acoperite cu straturi subţiri de tip TiN odată cu creşterea încărcării în cupla de frecare.

2. Concrete aspects on mechanical and tribological properties of thin films, MeNx type (Me = Ti, Zr, Ta)

The paper [14] was conducted a study on the friction coefficient and wear resistance as a function of load friction couple, for a series of TiN type thin layers. The thickness of these layers was more than 500 μm and these ones were obtained through the Reactive Plasma Spraying – RPS process.

This study was done in dry friction conditions, in a comparative mode, based on samples of AISI-M2 high-speed steel coated and uncoated with TiN. Friction couple was designed from the coated sample (fixed) and another mobile half-couple made from bearing steel, under conditions of linear motion "come and go", with the linear speed of 0.4 m/s.

Thus, regarding the coated samples with TiN, according with figure 1, with increasing of friction couple load the friction coefficient decreased significantly.

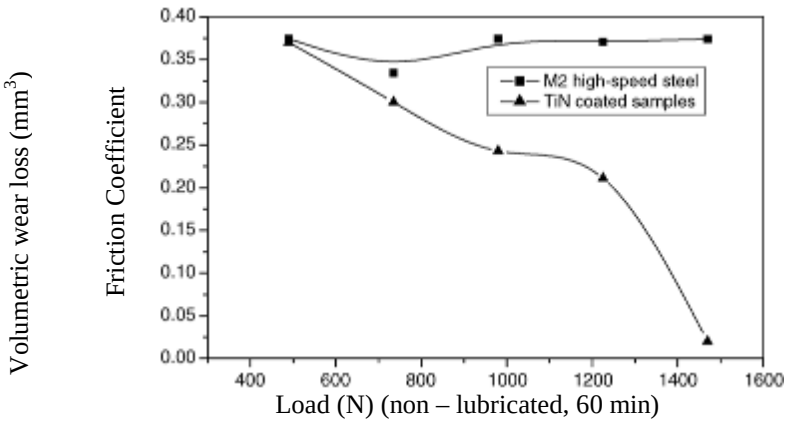


Figura 1. Valorile coeficientului de frecare pentru proble de oţel rapid AISI-M2, acoperite şi neacoperite cu straturi de tip TiN, în funcţie de sarcina aplicată contactului [14]
Figure 1. The coefficient of friction of both surfaces, layers of TiN and M2 steel against loads applied to the

contact [14]

La aplicarea unor sarcini mai mari de 980 N, s-a remarcat o uşoară poziţionare la un nivel constant a valorii coeficientului de frecare, după care s-a înregistrat o scădere bruscă, atingându-se valori de cca. 0,02 atunci când sarcina a crescut până la 1470 N .

Coeficientul de frecare caracteristic probelor de oţel rapid de tip AISI - M2 neacoperite cu strat TiN a rămas, în general constant, la valori de aproximativ 0.37, pentru tot intervalul de încărcare 490 - 1470 N. Prin urmare comportamentul de frecare al probelor acoperite cu straturi de tip TiN este superior celui specific probelor de oţel neacoperite, în condiţiile unei frecări uscate, sub sarcină.

În figura 2, se poate observa dependenţa între pierderea volumică de material şi sarcina aplicată contactului. Pentru sarcini mai mici (490 – 980 N), pierderile de material nu sunt semnificative, dar odată cu depăşirea pragului de 1000 N şi până la 1470 N, pierderea se accentuează, aceasta fiind la maxim de 6,86 mm^3 pentru probele acoperite cu TiN şi de 18,5 mm^3 pentru cele neacoperite.

În urma realizării acestor studii, s-a demonstrat că straturile subţiri de tip TiN, cu o grosime de cca. 500 μm, obţinute prin intermediul procedeului de spreiere reactivă în plasmă – (RPS), prezintă o bună rezistenţă la uzare şi un coeficient de frecare redus.

For higher loads (more than 980 N), it has been registered a slight positioning at a constant level of friction coefficient value; after this, it was registered an important decrease of this parameter till values of approximately 0.02 when the load reached 1470 N.

Friction coefficient values of AISI - M2 high-speed steel uncoated samples remained broadly constant, at values of approximately 0.37, for the entire load interval 490 - 1470 N. Therefore, the friction behaviour of the coated samples is superior to the same one, specific of uncoated steel samples; in a load dry friction conditions.

Figure 2 shows the dependence between the mass material loss and the applied contact load. For smaller loads (490 – 980 N), the mass loss was not significant, but for values over than 1000 N (1000 N to 1470N), the mass loss increased. It can be underline that this increasing of wear is more significant for the uncoated samples (18.5 mm^3) in comparison with those coated with TiN which reached a maximum of 6.86 mm^3 mass loss.

As a conclusion, it have been demonstrated that the TiN thin layers, with a thickness of approx. 500 μm, obtained by Reactive Plasma Spraying – RPS process, offer to the samples a good wear resistance and low friction coefficient.

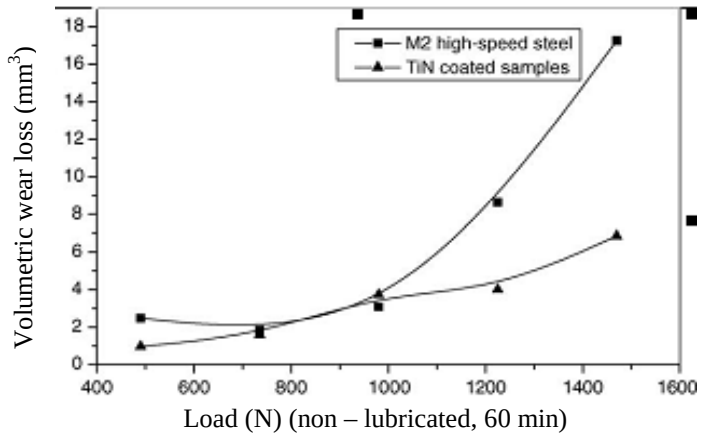


Figura 2. Dependenţa între pierderea volumică de material şi sarcina aplicată contactului [14]
Figure 2. Volumetric wear loss of samples against loads applied to the contact [14]

Erdem Atar şi E. S. Kayali [15], au evaluat şi comparat performanţa tribologică a straturilor de tip ZrN şi (Zr, 12% Hf)N, prin intermediul utilizării unui tribometru cu contact de tip "bilă - disc". Aceste straturi au fost depuse pe un oţel de scule de tip AISI-D2 prin procedeul de depunere fizică din

Using a "ball-on-disc" type tribometer, Erdem Atar, and E.S. Kayali [15], have evaluated and compared the tribological performance of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N type films. These layers were deposited on tool steel, AISI-D2 type, by Physical Vapour Deposition Process, in a chatodic arc

vapori în arc electric (Chatodic Arc-PVD).

Examinările XRD (figura 3) au relevat faptul că ZrN prezintă o structură cristalografică de tip cubic în cazul în care Hf formează în reţeaua de bază o soluţie solidă.

Procesul de durificare a soluţiei solide este neglijabil, datorită diferenţei mici între razele atomice ale Zr şi Hf. Cu toate acestea, adaosul de Hf a îmbunătăţit forţa de aderenţă între strat şi substrat [15].

configuration (Chatodic Arc-PVD).

XRD investigations revealed that it could be obtain a cubic crystallographic arrangement when Hf is dissolved in ZrN base structural support to form a solid solution (figure 3).

Due to small atomic radius difference between Zr and Hf atoms, the solid solution hardening process is not very important. However, Hf addition improved the adhesion force between the coating and the substrate [15].

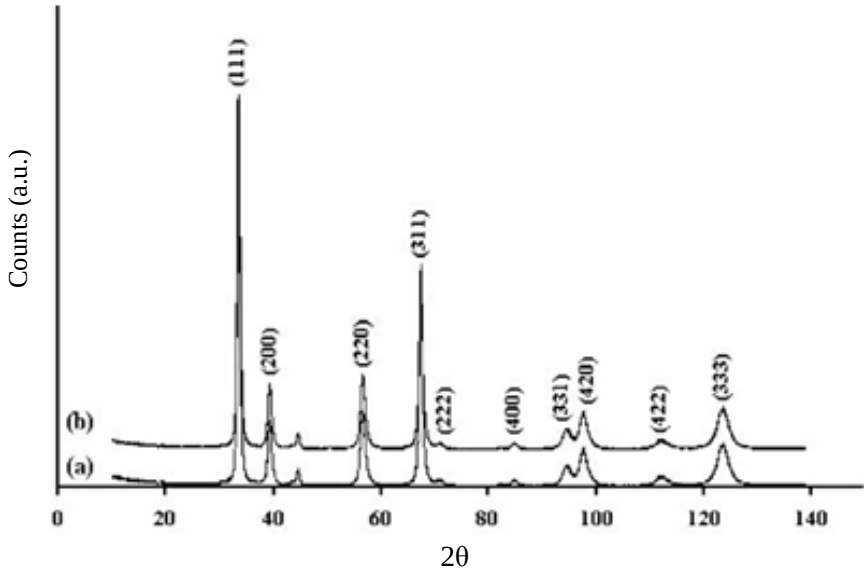


Figura 3. Figurile de difracţie specifice straturilor de tip: (a) ZrN, şi (b) (Zr, 12% Hf)N [15]
Figure 3. XRD patterns of: (a) ZrN, and (b) (Zr, 12 wt% Hf)N coatings [15]

În figurile 4 şi respectiv 5 sunt prezentate o serie de aspecte microscopice privind defectele apărute pe straturile de ZrN şi (Zr, 12% Hf)N, în timpul efectuării încercărilor de aderenţă (prin metoda zgârierii) şi a testelor de evaluare a durităţii (prin metoda Rockwell Con).

În primul caz, deteriorarea stratului a apărut ca urmare a fisurilor induse de tensiunile dezvoltate.

În comparaţie cu stratul de (Zr, 12% Hf)N, stratul de nitrură de zirconiu (ZrN) prezintă un aspect mult mai uzat, uniform dezvoltat, fiind vizibile o serie de fisuri şi desprinderi de material (figura 4). Examinarea regiunilor limitrofe amprentei Rockwell C, oferă detalii privind modul de uzare a stratului de ZrN – printr-o exfoliere laterală, în comparaţie cu stratul de (Zr, 12% Hf)N unde nu s-a observat nici o zonă de exfoliere (figura 5).

În concluzie, duritatea straturilor de ZrN cu adaos de 12% Hf nu s-a schimbat în mod semnificativ, dar s-a realizat o îmbunătăţire a forţei de aderenţă precum şi obţinerea unei rezistenţe mai

The figures 4 and 5, are present some aspects regarding the micrograph defects that occurred during adhesion tests (scratch method) and hardness evaluation tests (by Rockwell Cone method), on ZrN and (Zr, 12%wtHf)N layers.

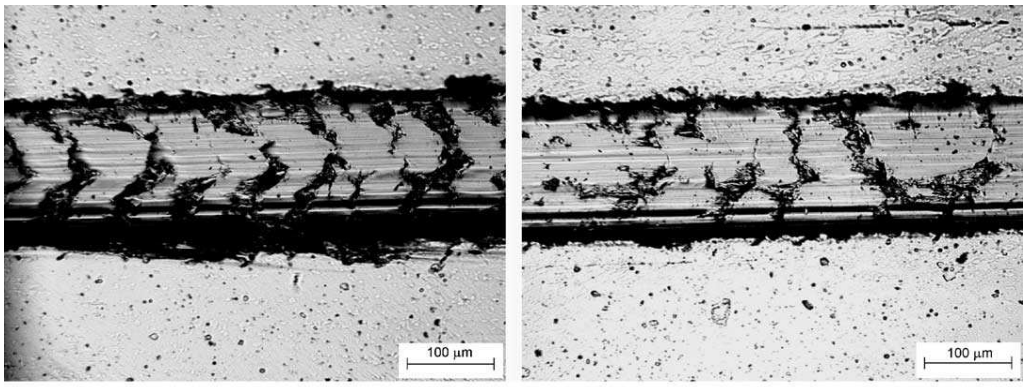
During the scratch test, the film's cracking phenomenon appeared as stress - strain induced process.

In comparison with the (Zr, 12wt% Hf)N coating, the zirconium nitride (ZrN) coating reveals an uniform and severe wear aspect, being visible a lot of cracks and material detachments, figure 4.

The examination of the adjacent regions of the Rockwell C indent, revealed the failure mode of ZrN coating as lateral flaking, in comparison with (Zr, 12 wt% Hf)N coatings where these aspects were not observed, figure 5.

As a conclusion, the hardness of ZrN layers with 12% Hf did not changed significantly, but an improvement of adhesion was and a better friction behaviour were obtained.

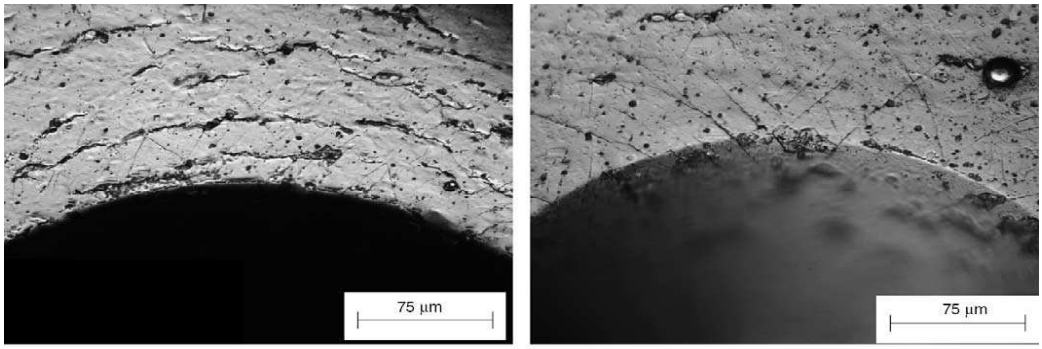
bune la frecare uscată.



(a) (b)

Figura 4. Micrografiile aferente straturilor supuse încercărilor de aderenţă (prin metoda zgârierii) - defecte formate pe straturi la finalul testelor: (a) ZrN, şi (b) (Zr, 12% Hf)N [15]

Figure 4. Optical micrographs of the damages formed on: (a) ZrN, and (b) (Zr, 12 wt% Hf)N coatings after scratch testing [15]



(a) (b)

Figura 5. Defecte formate pe straturile de tip: (a) ZrN, şi (b) (Zr, 12% Hf) N în timpul testelor de duritate prin metoda Rockwell C [15]

Figure 5. Damages formed on: (a) ZrN, and (b) (Zr, 12 wt% Hf)N coatings during Rockwell C testing [15]

Referitor la compuşii de tip TaN, în conformitate cu lucrarea [1], o serie de astfel de compuşi, sub formă de straturi subţiri, au fost depuşi pe un substrat de oţel de scule de tip SKD11, prin intermediul procedeului de pulverizare reactivă în sistem magnetron (în curent continuu). S-a investigat influenţa raportului de gaze N_2/Ar asupra structurii, durităţii, aderenţei şi rezistenţei la uzare. Difracţia de radiaţii X a demonstrat faptul că straturile subţiri de TaN depuse în condiţiile utilizării unor valori mici ale raportului N_2/Ar, au prezentat structuri cristalografice tetragonale h-Ta (330) şi hexagonale TaN (101). Odată cu creşterea raportului N_2/Ar au predominat structuri de tip ortorombic TaN (110) şi Ta_3N_5 (figura 6).

O duritate ridicată a straturilor a fost remarcată la valori mici ale raportului N_2/Ar (figura 7). S-a constatat faptul că straturile depuse cu un raport gazos N_2/Ar de cca. 0,3 au manifestat, în acelaşi timp, o bună aderenţă, o bună rezistenţă la uzare şi o

Regarding TaN compounds, according to the paper [1], tantalum nitride (TaN) thin films were deposited on SKD11 tool steel substrate by a D.C. Reactive Magnetron Sputtering technique. The influences of the N_2/Ar gas ratio on the final structure, hardness, adhesion of the film to the substrate and wear behaviour were investigated. The X-ray diffraction data showed that thin layers of TaN deposited using low N_2/Ar gas ratio, exhibited a tetragonal h-Ta (330) and hexagonal TaN (101) crystallographic structural aspects. Orthorhombic TaN (110) and orthorhombic Ta_3N_5 were formed with the increase of the N_2/Ar gas ratio, figure 6.

Higher values of films hardness were observed for low N_2/Ar gas ratio (figure 7). The films prepared with a N_2/Ar gas ratio of approximately 0.3 showed, at the same time, a good adhesion, a good wear resistance and a high enough hardness of

duritate suficient de ridicată HV0.05 = 1450 [1].

Figura 8 prezintă valorile de duritate ale straturilor subţiri de TaN depuse la diferite tensiuni de polarizare ale substratului. Astfel se poate observa că, cu cât tensiunea de polarizare a substratului a crescut, duritatea stratului a crescut şi apoi a scăzut. S-a obţinut o valoare maximă de duritate pentru o tensiune de polarizare a substratului de -50 V. Straturile cu o structură fină (o granulaţie mică) au arătat o bună rezistenţă la uzare.

HV0.05 = 1450 [1].

Figure 8 shows the hardness values of TaN thin films deposited at various substrate bias potentials. Thus, it can be observed that, when the substrate bias voltage increased, coating hardness increased first and then decreased. A maximum value of hardness was obtained for a substrate bias voltage of -50 V. The films with a fine structural aspect (smaller grains) showed a good wear resistance in comparison with those containing bigger grains.

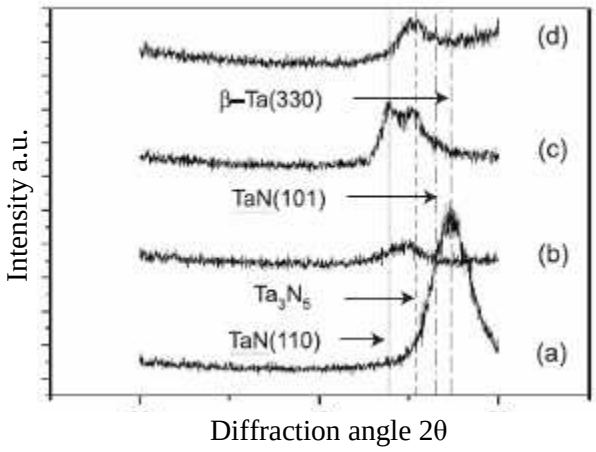


Figura 6. Figurile de difracţie specifice straturilor de TaN depuse la diferite variaţii ale raportului de gaz N_2/Ar:
(a) N_2/Ar=0.1, (b) N_2/Ar=0.2, (c) N_2/Ar=0.3, (d) N_2/Ar=0.4) [1]

Figure 6. X-ray diffractograms of TaN films deposited with various N_2/Ar gas ratios of inlet gases
(a) N_2/Ar=0.1, (b) N_2/Ar=0.2, (c) N_2/Ar=0.3, (d) N_2/Ar=0.4) [1]

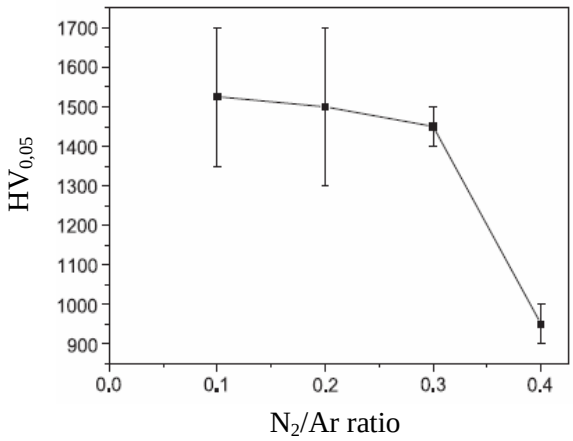


Figura 7. Duritatea straturilor de TaN depuse la diferite variaţii ale raportului de gaz N_2/Ar [1]
Figure 7. Hardness of TaN films deposited at various N_2/Ar gas ratio [1]

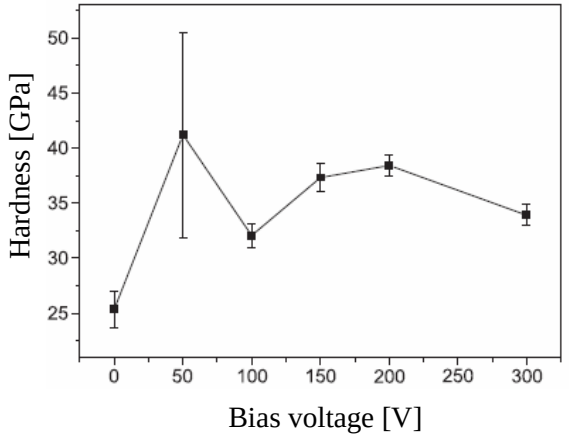


Figura 8. Duritatea straturilor de TaN depuse la diferite tensiuni de polarizare a substratului [1]
Figure 8. The hardness of the TaN films deposited at various bias potentials [1].

3. Concluzii

Lucrarea de faţă şi-a propus să prezinte câteva aspecte referitoare, în special, la proprietăţile mecanice şi tribologice ale straturilor subţiri de tip MeN_x (Me = Ti, Zr, Ta). S-a demonstrat faptul că straturile subţiri de tip TiN, cu o grosime de cca. 500 μm, obţinute prin spreiere reactivă în plasmă

3. Conclusions

The goal of the paper is to show general aspects regarding, in special, the mechanical and tribological properties of MeN_x type (Me = Ti, Zr, Ta) coatings.

It was demonstrated that the TiN type thin layers, with a thickness of approx. 500 μm, obtained by Reactive Plasma Spraying – RPS process on AISI-

– (RPS), prezintă o bună rezistenţă la uzare şi un coeficient de frecare mult diminuat comparativ cu o serie de probe din oţel rapid AISI-M2, neacoperite.

Referitor la straturile de tip ZrN obţinute prin procedeul PVD – arc catodic, s-a constatat că duritatea straturilor cu un conţinut de 12% Hf a fost comparabilă cu cea a straturilor de ZrN, dar s-a obţinut o îmbunătăţire a forţei de aderenţă precum şi un comportament la frecare mai bun.

În cazul straturilor subţiri de tip TaN depuse pe un substrat de oţel de scule de tip SKD11, prin intermediul procedeului de pulverizare reactivă în sistem magnetron, cele mai favorabile rezultate din punct de vedre tribologic, s-au obţinut pentru o valoare a tensiunii de polarizare a substratului de -50V. Straturile cu o structură mai fină au arătat o mai bună rezistenţă la uzare.

M2 high-speed steel substrates, presented a better wear resistance and a lower friction coefficient value, comparative with a lot of uncoated samples made from the same steel.

Regarding the ZrN films obtained by PVD – Cathodic Arc technique, the research results revealed that the hardness values of the films with 12% Hf were not significantly changed, but an improvement of adhesion strength was achieved and also a better friction – wear behaviour.

In the case of TaN type thin films deposited on SKD11 tool steel substrate by D.C. Reactive Magnetron Sputtering technique, from a tribological point of view the best results were obtained for the substrate bias voltage of -50V. For these films, with decreasing of the grains size, the wear behaviour was improved.

Acknowledgement

This paper is supported by the Sectoral Operational Programme Human Resources Development (SOP HRD), financed from the European Social Fund and by the Romanian Government under the contract number POSDRU/6/1.5/S/6.

References

1. Kim, S.K., Cha, B.C.: *Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering*. Thin Solid Films, Vol. 475, No. 1-2, p. 202-207, March 2005, ISSN 0040-6090
2. Hua, M., Tam, H.Y., Ma, H.Y., Mok, C.K.: *Patterned PVD TiN spot coatings on M2 steel: Tribological behaviours under different sliding speeds*. Wear, Vol. 260, No. 11-12, p. 1153-1165, June 2006, ISSN 0043-1648
3. Voevodin, A.A., Hu, J.J., Jones, J.G., Fitz, T.A., Zabinski, J.S.: *Growth and structural characterization of yttria-stabilized zirconia–gold nanocomposite films with improved toughness*. Thin Solid Films, Vol. 401, No. 1-2, p. 187-195, December 2001, ISSN 0040-6090
4. Sobota, J., Sorensen, G., Jensen, H., Bochnicek, Z., Holy, V.: *C-N/MeN nanocomposite coatings, deposition and testing of performance*. Surf. Coat. Technol., Vol. 142-144, July 2001, p. 590-595, ISSN 0257-8972
5. Yeh, T.-S., Wu, J.-M., Hu, L.-J.: *The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering*. Thin Solid Films, Vol. 516 No. 21, p.7294–7298, September 2008, ISSN 0040-6090
6. Azushima, A., Tanno, Y., Iwata, H., Aoki, K.: *Coefficients of friction of TiN coatings with preferred grain orientations under dry condition*. Wear, Vol. 265, No. 7-8, p. 1017-1022, September 2008, ISSN 0043-1648
7. Tung-Sheng Yeh, Jenn-Ming Wu , Long-Jang Hu: *The properties of TiN thin films deposited by pulsed direct current magnetron sputtering*. Thin Solid Films, Vol. 516, No. 21, p. 7294-7298, September 2008, ISSN 0040-6090
8. Erdemir, A., Kavich, J., Woodford, J., Ajayi, L., Fenske, G.: *Super low-friction carbon films for fuel system components operating in low-sulfur diesel fuels*. SAE Technical Paper Series SAE-2001-01 3524
9. Yasuda, Y., Kano, M., Mabuchi, Y., Abou, S.: *Research on Diamond-like Carbon Coatings for Low-friction Valve Lifters, Special Publications*. Society of Automobile Engineers SP-1744, p. 77-82, 2003
10. Mattox, D.M.: *Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing*. Noyes publication, 2008
11. Subramanian, B., Ashok, K., Sanjeeviraja, C., Kuppusami, P., Jayachandran, M.: *Reactive DC Magnetron Sputtered Zirconium Nitride (ZrN)*. Thin Film and its Characterization Journal of Physics: Conference Vol. 114, 2008
12. Aryasomayajula, A., Valleti, K., Aryasomayajula, S., Bhat, D.G.: *Pulsed DC magnetron sputtered tantalum nitride hard coatings for tribological applications*. Surface & Coatings Technology, Vol. 201, No.7, p. 4401-4405, December 2006, ISSN 0257-8972
13. Li, T.-C., Lwo, B.-J., Pu, N.-W., Yu, S.-P., Ka, C.-H.: *The effects of nitrogen partial pressure on the properties of the TaNx films deposited by reactive magnetron sputtering*. Surface & Coatings Technology, Vol. 201, No. 3-4, p. 1031-1036, October 2006, ISSN 0257-8972
14. Feng, W., Yan, D., He, J., Li, X., Dong, Y.: *Reactive plasma sprayed TiN coating and its tribological properties*. Wear, vol. 258 (2005), p. 806-811; ISSN 0043-1648
15. Atar, E., Kayali, S., Cimenoglu, H.: *Sliding wear behaviour of ZrN and (Zr, 12 wt% Hf)N coatings*. Tribology International, Vol. 39, No. 4, p. 297-302, April 2006, ISSN 0301-679X

Lucrare primită în iunie 2010 Received in June 2010