

Heat treatment of decorative TiN coatings as a color control method

V.V. Rubanik^{1,2}, D.A. Bahrets^{1,†}, S.S. Pryakhin¹

[†]bagurets@gmail.com

¹Institute of Technical Acoustics of NAS of Belarus, Lyudnikova St. 13, 210023 Vitebsk, Belarus

²Vitebsk State Technological University, Moskovsky St. 72, 210035, Vitebsk, Belarus

The paper presents the results of a study of decorative properties of gold-colored titanium nitride (TiN) ion-plasma coatings deposited on austenitic stainless steel substrates. The known method of obtaining a wide range of colors is the heat treatment of TiN films at temperatures above 500°C. The aim of the present paper is to extend the hue range of TiNi coatings by means of annealing in oxidizing environment at temperatures up to 500°C. Uniform chromaticity *CIEL*a*b** system was chosen as the colorimetric system due to its convenience in color identification, determination of color-difference coordinates and the degree of approximation to a reference material. Chromaticity of decorative TiN coatings was determined by three components, *a** and *b** representing the color hue and *L** indicating its intensity. Regularities of changes in the color characteristics of TiN coatings after low-temperature annealing have been determined and the possibility of controlling the color hue and intensity of TiNi coatings by varying heat treatment parameters has been demonstrated. It has been shown that in the temperature range 300 to 500°C it is possible to achieve an enhancement or weakening of particular components (red or yellow) of the resulting color that manifests itself in a variation of the TiNi coating tone color in the limits of yellow-red spectrum region. Starting at $T = 400^\circ\text{C}$, a decrease of the intensity (lightness value) with annealing time has been revealed. Optimization of the regime of heat treatment of TiNi coating has allowed maintaining the lightness on the level of the initial coating and achieving the best approximation of the coating color to the one of gold alloy *ZlSrM* 900-40, which was chosen as a reference material and is used in fabrication of dental prostheses.

Keywords: titanium nitride, color, decorative coatings, heat treatment.

Термообработка декоративных TiN покрытий как способ управления цветностью

Рубаник В.В.^{1,2}, Багрец Д.А.^{1,†}, Пряхин С.С.¹

[†]bagurets@gmail.com

¹Институт технической акустики НАН Беларуси, пр-т Генерала Людникова 13, 210023, Витебск, Беларусь

²Витебский государственный технологический университет, Московский пр-т 72, 210035, Витебск, Беларусь

Работа посвящена исследованию декоративных свойств ионно-плазменных покрытий нитрида титана (TiN), имитирующих цвет золота, на нержавеющей стали аустенитного класса. Известным решением, направленным на получение широкой гаммы оттенков, является термическая обработка пленок TiN при температурах выше 500°C. Цель настоящей работы заключалась в расширении оттеночной гаммы TiN покрытий за счет отжига в окислительной среде при температурах до 500°C. В качестве колориметрической системы была выбрана равноконтрастная система *CIEL*a*b**, наиболее удобная для идентификации цвета, определения цветоразностных координат, а также оценки степени приближения к эталону. Цветность декоративных покрытий нитрида титана определялась тремя компонентами: *a** и *b**, характеризующими цветовой тон, и *L**, характеризующей яркость. Были установлены закономерности изменения цветовых характеристик нитрида титана после низкотемпературного отжига, показана возможность управления цветовым тоном и яркостью TiN покрытий за счет варьирования параметров термообработки. Показано, что в интервале температур от 300 до 500°C возможно добиться усиления/ослабления отдельных компонент (красной либо желтой) результирующего цвета, выражающегося в вариации оттенка TiN покрытия в пределах желто-красного участка спектра. Начиная с $T = 400^\circ\text{C}$ выявлено снижение яркости (светлоты) с увеличением времени отжига. Оптимизация режима термической обработки TiN покрытий позволила сохранить яркость на уровне исходного покрытия и достичь наибольшего приближения цвета покрытия к цвету золотого сплава *ZlSrM* 900-40, используемого при изготовлении зубопротезных изделий и выбранного в качестве эталона.

Ключевые слова: нитрид титана, цветность, декоративные покрытия, термообработка.

1. Введение

В качестве декоративных покрытий, наносимых вакуумно-плазменным способом, широко используют покрытия титана, циркония, хрома, молибдена, алюминия, а также их соединений с реактивными газами (O, N, C) — оксиды, нитриды, карбиды и их сочетания. Такие покрытия улучшают эстетические характеристики поверхности — текстуру, блеск, цвет — и применяются при отделке и декорировании товаров народного потребления.

Золотисто-желтую гамму цветов можно получить при нанесении покрытий нитридов титана, циркония, хрома, а также карбонитридов циркония и титана; между собой они различаются лишь оттенками [1, 2]. Наиболее изученным и технологичным среди них является нитрид титана (TiN), характеризующийся также повышенной износ- и коррозионной стойкостью, что и обуславливает его широкое применение в качестве защитно-декоративных и функциональных покрытий в различных отраслях экономики. К основным технологическим параметрам, непосредственно влияющим на оттенок TiN покрытий, следует отнести толщину пленки и давление реакционного газа (азота) при осаждении: варьируя их, можно достичь относительно широкой гаммы оттенков TiN покрытий (серо-желтой, зеленовато-желтой, золотисто-желтой) [2–4] в зависимости от требований заказчика.

Перспективным способом управления цветом нитрида титана является термообработка осажденных TiN покрытий на воздухе, впервые предложенная авторами [5]. Исследования стойкости к окислению нитрида титана при нагреве в атмосфере кислорода выявили нижнюю границу начала окисления: 600°C — для компактного нитрида титана, 500°C — для TiN пленок [6–8].

Целью настоящей работы являлось исследование цветовых характеристик TiN покрытий толщиной 1,5 мкм, полученных методом вакуумно-дугового осаждения и подвергнутых отжигу в окислительной среде при температурах $\leq 500^\circ\text{C}$.

2. Методы исследований

Подложки из нержавеющей стали X18H10T в виде пластин с размерами 20×20×3 мм² предварительно полировали, обезжиривали в ультразвуковой ванне в среде Нефрас С2–80/120 и помещали в камеру установки вакуумно-дугового осаждения «Булат-6», оснащенной вращающимся подложкодержателем. Непосредственно перед осаждением образцы подвергали бомбардировке ионами титана путем подачи на подложку отрицательного потенциала 1000 В. Режим ионной бомбардировки обеспечивал нагрев образцов до 400÷450°C и активацию поверхности. Затем потенциал снижали до 100 В и осуществляли осаждение покрытия нитрида титана (TiN) при токе дуги 110 А, давлении реакционного газа (азота) 0,3 Па. Время осаждения составляло 30 мин, что обеспечивало нанесение покрытия заданной толщины — 1,5 мкм. По окончании процесса осаждения образцы охлаждали в вакууме для предотвращения окисления TiN покрытий.

Затем образцы с TiN покрытиями подвергали отжигу в воздушной среде при температурах 300, 400°C (время отжига 10, 30, 60, 120 и 180 мин), а также 500°C (время отжига 10 и 30 мин). Ограничение времени выдержки при 500°C связано с появлением цветов побежалости начиная с $t = 30$ мин.

Для измерения цветовых характеристик TiN покрытий использовали колориметр «Спектротон», позволяющий регистрировать цветность измеряемого образца в системах координат XYZ и Lab, установленных Международной комиссией по освещению МКО. Для каждого образца выполняли по пять измерений, в качестве образца сравнения использовали золотой сплав ЗлСрМ 900-40.

3. Результаты и их обсуждение

Набор из трех параметров (координат) — цветового тона, насыщенности и яркости (светлоты) — в стандартной колориметрической системе позволяет графически представлять положение видимого цвета в виде точки в цветовом пространстве. Недостатком представления цветовых характеристик в системе XYZ является то, что ее масштаб не согласован с величиной порога цветоразличения [9]. Поэтому для определения цветового различия двух сравниваемых оттенков целесообразно перейти к равноконтрастной системе $CIE L^*a^*b^*$. Диаграмма $L^*a^*b^*$ аналогична диаграмме XYZ: они имеют одну и ту же последовательность расположения цветовых участков, но отличаются конфигурацией, координатными величинами и единицами измерения. Методика преобразования координат цветности из одной системы в другую детально изложена авторами в [10].

Основными задачами колориметрии являются определение цветности исследуемого образца, а также оценка степени приближения к образцу-этalonу. Качественная оценка цвета в системе $L^*a^*b^*$ выражается координатами цветности a^* и b^* : их положительные значения относятся к красному R и желтому Y участкам спектра соответственно, отрицательные — зеленому G и синему B.

Визуально нитрид-титановые покрытия имеют золотисто-желтый оттенок, на цветовом графике соответствующие точки располагаются в I-м квадрате (положительные значения координат a^* и b^* , смешение желтого и красного цветов). Исходное нитрид-титановое покрытие имело близкую к нулю величину a^* , отжиг при 300°C существенным образом не изменил ее (кривая 1, рис. 1а), диапазон колебаний координаты a^* находился в пределах от 0 до 3 ед. независимо от длительности отжига — т.е. такой температурный режим не добавил красную/зеленую компоненту в оттенок исследуемых покрытий. Иная тенденция наблюдалась для TiN покрытий после термообработки при 400°C — имела место почти линейная зависимость координаты a^* от времени выдержки t . При этом, начиная с $t = 120$ мин, значение a^* превышало соответствующее значение для образца-эталоны (кривая 2, рис. 1а). Отжиг при 500°C значительно добавил красную окраску в результирующий цвет TiN покрытий (кривая 3, рис. 1а). Таким образом, варьирование температуры и длительности отжига позволяло смещать величину цветоразностной компоненты a^*

в сторону больших значений, превышающих величину a^* для сплава 3лСрМ 900-40.

Исходное TiN покрытие уступало золотому сплаву по степени насыщенности желтого (координата b^*) участка спектра. Дополнительная термообработка при 300 и 400°C позволила приблизиться к эталону, длительность выдержки существенно не влияла на степень приближения значений b^* исследуемых покрытий к b^*_{Au} (рис. 1b). Отжиг при 500°C в течение 10 мин позволил добавить желтую окраску TiN покрытию, однако увеличение длительности термообработки до 30 мин кардинальным образом изменило оттенок нитрида титана: значения $b^* \approx 6$, $a^* \approx 17$ соответствуют пурпурному участку спектра. Таким образом, влияние режима термообработки на значения цветоразностных компонент TiN покрытий выражается как количественно (усиление/ослабление отдельных составляющих желтого цвета), так и качественно (изменение оттенка).

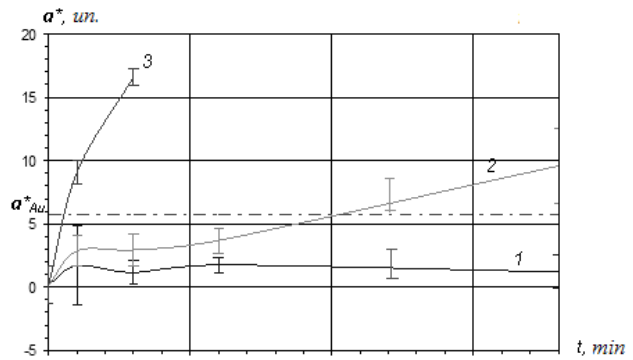
В цветовом пространстве $L^*a^*b^*$ плоскость a^*b^* позволяет наглядно представить цветовое различие сравниваемых образцов — положение точки на графике однозначно определяет цветовой тон в совокупности координат a^* и b^* , а расстояние между точками в двухмерном пространстве — цветовое различие по тону. Для TiN покрытия, не подвергнутого термообработке, характерна явно выраженная положительная компонента b^* при почти нулевом значении a^* — такой цвет можно охарактеризовать как желтый. Имело место относительно большое различие по тону с эталонным образцом (Au). Дополнительный отжиг при 300°C позволил сместить в положительную область величину a^* , а также увеличить значения b^* — как результат, уменьшить различие с эталоном по тону (рис. 2). Еще больший эффект наблюдался после отжига при 400°C, особенно для длительности нагрева 60 и 120 мин за счет усиления красной компоненты и достижения максимума по b^* . Увеличение температуры отжига до $T = 500^\circ\text{C}$ дало обратный эффект — начиная с 30 мин цветообразующей являлась красная компонента, покрытие приобрело пурпурный оттенок и не отличалось декоративностью поверхности.

Координата L^* характеризует количественную оценку излучения, определяет яркость (светлоту) исследуемого объекта в равноконтрастной системе $CIEL^*a^*b^*$ и выражает степень приближения к абсолютно черному ($L^* = 0$) или белому ($L^* = 100$) цветам для данного тона. Термообработка TiN покрытий на воздухе привела не только к изменениям цветового тона, но также позволила варьировать их яркость (рис. 3a): близкие к эталону значения характерны после отжига при 300°C, линейный спад яркости с увеличением времени нагрева при 400°C, резкое падение (до 50%) при 500°C. Таким образом, начиная с 400°C термообработка приводит к «затемнению» TiN покрытий.

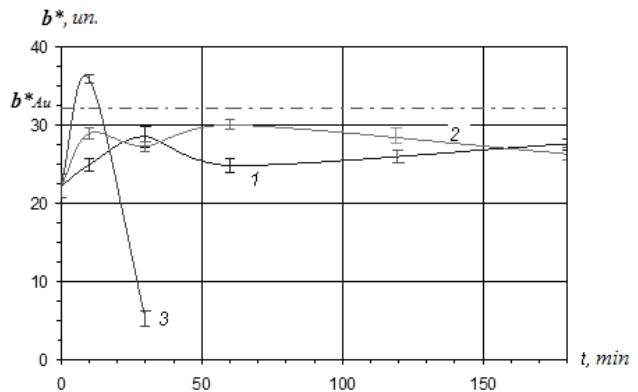
Результирующий вклад всех трех координат цветового пространства $L^*a^*b^*$ выражается полным цветовым различием (разнооттеночностью) ΔE :

$$\Delta E = \sqrt{[(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]}, \quad (1)$$

где L_1, a_1, b_1 — цветовые координаты сравниваемого образца, L_2, a_2, b_2 — координаты эталона.



(a)



(b)

Рис. 1. Зависимости цветоразностных компонент a^* ($G \rightarrow R$) и b^* ($B \rightarrow Y$) TiN покрытий от длительности нагрева t при температурах T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C.

Fig. 1. Dependence of color difference coordinates a^* ($G \rightarrow R$) and b^* ($B \rightarrow Y$) of TiN coatings on heating time t at temperatures T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C.

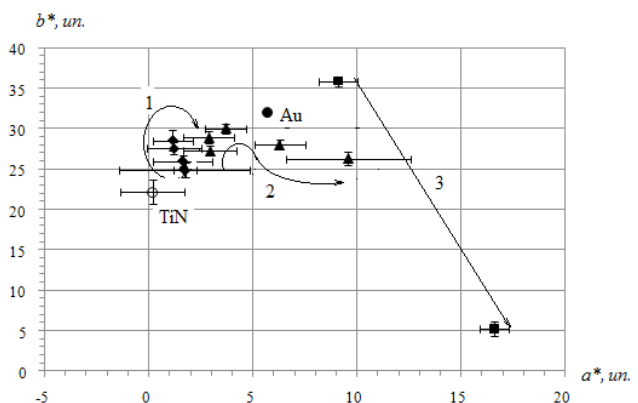


Рис. 2. Цветовой график TiN покрытий в координатах (a^* , b^*) при температурах отжига T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C (направление стрелки — увеличение времени отжига для данной температуры).

Fig. 2. Color chart of TiN coatings in the coordinates (a^* , b^*) at annealing temperatures T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C (the arrows show the direction of the increase of annealing time for each temperature).

Идентичность цветов наблюдается при $\Delta E \leq 2$, подобие — при $2 \leq \Delta E \leq 10$, в случае превышения порога 10 ед. утверждать о схожести цветов с точки зрения колориметрии нельзя [9]. Для исследуемых TiN покрытий разнооттеночность изменялась в широких пределах. Наибольшее приближение к золотому сплаву выявлено для режима термообработки 300°C в течение 30 мин (рис. 3b), изменение длительности нагрева при той же температуре также позволили получить подобие цветов при $\Delta E \leq 10$.

4. Выводы

1. Для TiN покрытий, полученных традиционным способом ионно-плазменного осаждения, характерно существенное различие по тону со сплавами на основе золота. Термообработка покрытий на воз-

духе позволяет количественно варьировать желтую и красную компоненты цветового тона, тем самым, добиваясь максимального приближения к эталонному сплаву. Данный эффект наиболее выражен после отжига при 400°C в интервале 60÷120 мин. Расширение цветовой гаммы нитрид-титановых покрытий возможно при нагреве до 500°C, при этом наблюдается характерное «затемнение» TiN покрытий и снижение их яркости при $T > 400^\circ\text{C}$.

2. Результирующий вклад трех координат L^* , a^* и b^* — полное цветовое различие — имеет минимальное значение после термообработки покрытий при 300°C. Несмотря на недостаток красной окраски, такой режим позволяет добиться цвета, подобного золотому сплаву ЗлСрМ 900-40 .

Литература/References

1. A. J. Perry. Thin solid films. Met. and prot. coat. **135**, 73 (1986).
2. J.A. Barbashina, M.L. Sokolova. J. of scient.publ. grad. and doct. students. **6**, 84 (2008). (in Russian) [Ю. А. Барбашина, М. Л. Соколова. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. **6**, 84 (2008)].
3. V.P. Matlahov. Vesnik BrSTU. **2** (10), 93 (2006). (in Russian) [В. П. Матлахов. Вестник БрГТУ. **2** (10), 93 (2006)].
4. S.M. Borah, H. Bailung, J. Chutia. Prog. Color Colorants Coat. **3**, 74 (2010).
5. Patent SU 1760987, 07.09.92. (in Russian) [Патент SU 1760987, 07.09.92].
6. J.G. Gurevich, J.K. Semenov, V.A. Eliseev. Izvestiya. Ferrous Metallurgy. **4**, 10 (1968). (in Russian) [Ю. Г. Гуревич, Ю. К. Семенов, В. А. Елисеев. Изв. ВУЗов. Черн. Мет. **4**, 10 (1968)].
7. M.D. Lyutaya, O.P. Kulik, E.T. Kachkovskaya. Powder Metallurgy. **3**, 72 (1970). (in Russian) [М. Д. Лютая, О. П. Кулик, Э. Т. Качковская. Порошковая металлургия. **3**, 72 (1970)].
8. M.F. Kanunnikov, V.Y. Bayankin, F.Z. Gilmurtidinov, A.V. Markov, J.M. Belyaev. PCMT. **5**, 118 (1989). (in Russian) [М. Ф. Канунников, В. Я. Баянкин, Ф. З. Гильмутдинов, А. В. Марков, Ю. М. Беляев. ФХОМ. **5**, 118 (1989)].
9. G. Agoston. Color theory and its application in art and design. (in Russian) [Ж. Агостон. Теория цвета и ее применение в искусстве и дизайне/пер. с англ. И. В. Пеневой. М.: Мир. 1982. 181 с.].
10. V.V. Klubovich, V.V. Rubanik, D.A. Bahrets. Proceedings of NAS of Belarus. **4**, 5 (2012). (in Russian) [В. В. Клубович, В. В. Рубаник, Д. А. Багрец. Вести НАН Беларуси, сер. физ.-техн. наук. **4**, 5 (2012)].

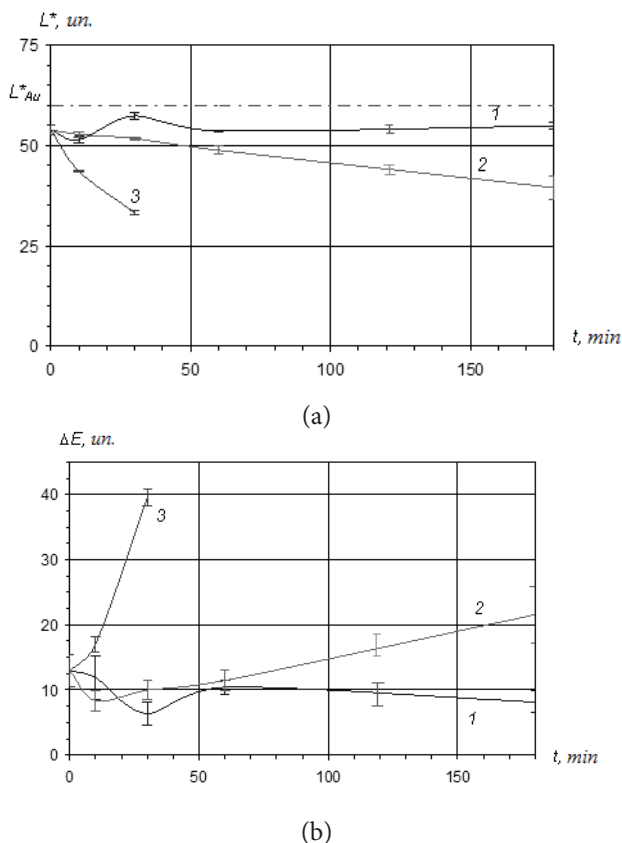


Рис. 3. Зависимости компоненты светлоты L^* (a) и цветового различия ΔE между TiN покрытиями и эталоном (b) от длительности нагрева t при температурах T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C.

Fig. 3. Dependence of lightness L^* (a) and color difference ΔE between TiN coatings and a sample of reference (b) on heating time t at temperatures T : 1 — 300°C, 2 — 400°C, 3 — 500°C.