

Tomislav Gredić<sup>\*</sup>, Miodrag Zlatanović<sup>\*</sup>, Amir Kunosić<sup>\*</sup> i  
Miroslava Cvetković<sup>\*\*</sup>

\* Elektrotehnički Fakultet, Bulevar Revolucije 73, 11001 Beograd

\*\* Institut za Istraživanje i Razvoj EI, Batajnički Put 23, 11001 Beograd

## UTICAJ PLAZMA NITRIRANJA NA DEPOZICIJU TITAN NITRIDA

### INFLUENCE OF PLASMA NITRIDING ON TiN COATING PROPERTIES

SADRŽAJ - U radu su prikazani rezultati izučavanja kombinovanog procesa obrade površine materijala u plazmi postupkom plazma nitriranja i plazma depozicije prevlake titan nitrida (TiN). Kao podloge korišćeni su uzorci izradeni od čelika Č.4751 i Č.7680 koji su prethodno termički obrađeni. Po jedan uzorak od obe vrste čelika obrađen je postupkom plazma nitriranja, pri čemu je na površini formiran sloj difuzije bez zone jedinjenja. Plazma depozicije TiN prevlake izvršena je na svim uzorcima pri istim parametrima depozicije. Karakteristike površinskih slojeva određene su na osnovu merenja mikrotvrdoće, primenom kalotesta, rendgenostrukturnom analizom i analizom preloma pomoću skanirajućeg elektronskog mikroskopa. Analiziran je uticaj postupka plazma nitriranja na osobine kristalne rešetke TiN, na strukturu, morfologiju i mikrotvrdoću deponovane prevlake.

ABSTRACT - The samples made of steel grades Č.4751 and Č.7680 (JUS) were quenched and tempered and surface treated in plasma. In order to investigate the influence of plasma nitriding process on the subsequent plasma deposition of TiN coating, some samples were plasma nitrided. The properties of surface layers were analyzed by X-ray diffraction, SEM, microhardness measurements and calotest.

#### 1. UVOD

Osobine površinskih slojeva dobijenih plazma depozicijom tvrdih prevlaka i plazma nitriranjem znatno se razlikuju među sobom u pogledu mehaničkih, triboloških i drugih svojstava. Oba postupka obrade materijala široko se primenjuju u industriji za obradu funkcionalnih delova i sistema. Poređenjem osnovnih karakteristika dobijenih površinskih slojeva došlo se na ideju da bi kombinacija oba postupka površinske obrade mogla da omogući znatno bolja eksploataciona svojstva funkcionalnih komponenti i realizaciju sasvim novih

industrijskih primena /1/.

Neke karakteristike kombinovanog sloja koji je dobijen plazma depozicijom tvrde prevlake (Ti,Al)N na plazma nitriranom čeliku Č.4751 opisane su u radu /2/, dok je u referenci /3/ navedena jedna od prvih industrijskih primena kombinovanog tehnološkog postupka.

Primena kombinovanog plazma postupka zahteva prethodno rešavanje niza tehnoloških problema, pre svega postizanje dovoljne adhezije deponovane tvrde prevlake na plazma nitriranom sloju, poznavanje uticaja strukture i hemijskog sastava plazma nitriranog sloja na rast tvrde prevlake i njene strukturne osobine, uticaja procesa depozicije na naknadnu difuziju azota u nitriranom sloju i uticaja plazma nitriranja na osobine prethodno deponovane tvrde prevlake.

U ovom radu dati su rezultati izučavanja uticaja plazma nitriranja površine uzoraka na osobine tvrde prevlake TiN.

## 2. OPIS EKSPERIMENTATA

Plazma nitriranje uzoraka vršeno je u uređaju MONO-5 koji je detaljno prikazan u radu /4/. Parametre procesa u ovom uređaju moguće je podešavati tako da se dobije površinski sloj željenih karakteristika i to sa i bez zone jedinjenja na površini.

Za plazma depoziciju prevlake TiN korišćen je postupak reaktivne magnetronske depozicije. U ovom sistemu kao izvor atoma titana služi magnetronska katoda sa titanovom metom sa koje se postupkom raspršivanja bombardovanjem česticama radnog gasa vrši izdvajanje atoma titana. Uvođenje reaktivnog gasa azota u magnetronsko pražnjenje u argonu vrši se kontrolisano pomoću protokomera sa automatskom regulacijom.

Od dve moguće konfiguracije sistema /3/ korišćena je konfiguracija sa dvostrukim magnetronom /5/ kod koje se intenzitet plazme i negativni napon polarizacije uzoraka (bias) ne mogu nezavisno menjati. Osnovni parametri procesa plazma depozicije kod ovog sistema su: snaga magnetronskog pražnjenja, sastav radnog gasa, pritisak u sistemu, napon bias-a i vreme depozicije.

U eksperimentu su korišćeni uzorci dimenzija  $\varnothing 27\text{mm} \times 3.5\text{mm}$  izradeni od čelika Č.4751 i Č.7680. Ovi uzorci na sredini poseduju zarez za dobijanje i karakterizaciju preloma površinskog sloja. Svi uzorci su prethodno termički obrađeni na standardan način kaljenje i otpuštanje) prema uputstvima proizvođača čelika i obrušeni radi dobijanja metane površine određene hrapavosti.

Po jedan uzorak obe vrste čelika je plazma nitriran pre depozicije prevlake TiN, dok je na ostalim uzorcima deponovanje prevlake vršeno bez

prethodnog plazma nitriranja.

Pre obrade u plazmi izmerena je površinska tvrdoća uzoraka po Vickers metodi sa opterećenjem mase 50 grama.

Priprema površina za obradu plazma nitriranjem vršena je na uobičajen način, odmašćivanjem u trihloretilenu. Oba uzorka obradena su u istoj sarzi, a parametri postupka su određeni tako da se dobije sloj difuzije bez sloja jedinjenja na površini.

Posle plazma nitriranja, uzorci su hlađeni u vakuumu, a zatim su bili izloženi dejstvu atmosferskog vazduha kao i nenitrirani uzorci.

Priprema uzoraka za depoziciju vršena je odmašćivanjem u pari trihloretilena, tretmanom u posebnim hemikalijama, ispiranjem dejonizovanom vodom i alkoholom i ecovanjem u samoj vakuumskoj komori.

Parametri depozicije su izabrani na osnovu dosadašnjeg iskustva u depoziciji TiN prevlake, i to tako da omoguće dobijanje prevlake približno stehiometrijskog sastava i optimalnih karakteristika. Vrednost parametara depozicije je bila: snaga magnetronske katode  $P_c = 9 \text{ kW}$ , napon polarizacije podloge (bias)  $U_b = -105 \text{ V}$ , protok argona  $f_{Ar} = 180 \text{ sccm}$ , protok azota  $f_{N_2} = 57 \text{ sccm}$ .

pritisak u komori  $P_{tot} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mbar}$  a vreme depozicije je iznosilo 20 minuta.

### 3. OSOBINE POVRŠINSKIH SLOJEVA

Ispitivanja karakteristika TiN prevlaka vršena su na nenitriranom i nitriranom uzorku obe vrste čelika. Merena je mikrotvrdoća površine, vršen je kalotest, ispitivanja na skanirajućem elektronskom mikroskopu i rendgenostruktorna naliza.

#### 3.1. Mikrotvrdoća i debljina površinskog sloja

Za merenje mikrotvrdoće korišćen je metalografski mikroskop "Carlzeiss" sa ugrađenim meračem po Vickers metodi. Poznato je da na vrednost mikrotvrdoće utiče primenjeno opterećenje, debljina površinskog sloja i nehomogenost mikrotvrdoće površine (uključci).

Merenje debljine deponovanog sloja TiN vršeno je na otisku posle habanja sloja čeličnom kuglicom premazanom dijamantskom pastom (kalotest). Vizuelnom kontrolom međusloja u podnožju prevlake izvršena je kvalitativna procena adhezije prevlake TiN u odnosu na podlogu.

Merenje srednje vrednosti mikrotvrdoće osnovnog materijala, plazma nitriranog sloja i prevlake TiN, kao i merenje vrednosti debljine prevlake date su u tabeli I.

materijal podloge	Č. 4751		Č. 7680	
	nitritan	nenitritan	nitritan	nenitritan
mikrotvrdoća osnove HV <sub>0.05</sub>	477	477	870	870
nitritan sloj HV <sub>0.05</sub>	1273	-	1575	-
prevlaka TiN HV <sub>0.02</sub>	2580	2200	1575	-
d [μm]	3.15	3.2	2.9	3.17

Tabela I Merene vrednosti mikrotvrdoće i debljine prevlake TiN

Na osnovu metalografskog ispitivanja otisaka kalotesta zaključeno je da je adhezija sloja na svim uzorcima dobra.

### 3.2. Rendgenostrukturna analiza

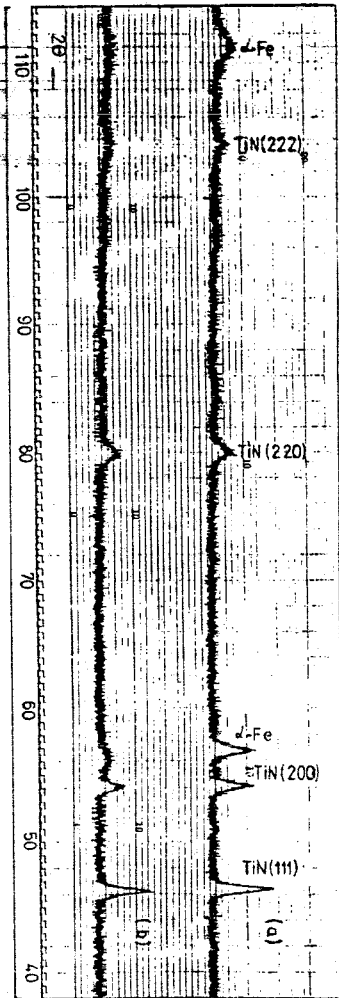
Na slici 1. prikazan je rendgenogram uzoraka čelika Č. 4751. Oba dijagrama prikazuju uzorke sa TiN prevlakom, s tim što dijagram (1a) odgovara nenitritanom a (1b) nitritanom uzorku.

Plazma nitritanje utiče i na oblik i na položaj pikova. Takođe se može uočiti i pomeranja pikova koji odgovaraju gvožđu iz čelične podloge. Promena oblika pikova odgovara promeni napona u površinskom sloju, dok je do promene položaja pikova došlo usled promene parametara kristalne rešetke.

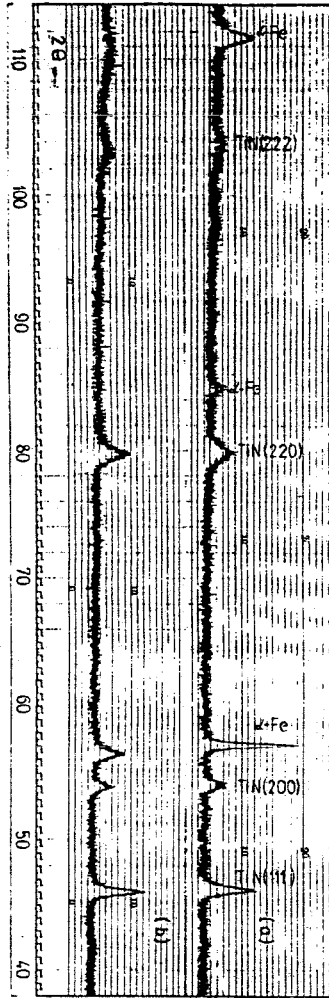
Osim opisanih promena, uočava se i promena relativnog odnosa intenziteta pikova, koja ukazuje na preferiranu orijentaciju rasta kristala u TiN prevlaci.

osnova	Č. 4751		Č. 7680	
	nitritan	nenitritan	nitritan	nenitritan
TiN [ Å ]	4.274	4.264	4.262	4.252
Fe [ Å ]	2.892	2.962	2.867	2.906

Tabela II Izračunate vrednosti parametara rešetke TiN prevlake i α-Fe sa rendgenograma



Slika 2. X-ray difraktogram  
TiN prevlake deponovane na:  
a) nenitriranom čeliku Č. 7680  
b) nitriranom čeliku Č. 7680



Slika 1. X-ray difraktogram  
TiN prevlake deponovane na:  
a) nenitriranom čeliku Č. 4751  
b) nitriranom čeliku Č. 4751

Uticaj plazma nitriranja uzoraka izrađenih od čelika Č.7680 na osobine TiN prevlake može se videti sa slike (2a) - nitriran uzorak i (2b) - nitriran uzorak.

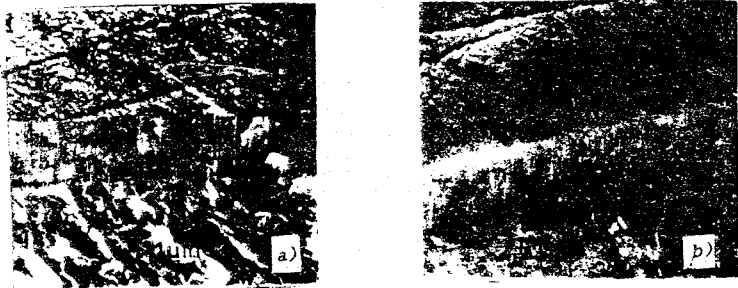
Vrednosti parametara rešetke TiN i gvožđa dati su u tabeli II.

Vidi se da usled plazma nitriranja dolazi do uvećanja parametra rešetke prevlake TiN i osnovnog materijala.

### 3.3. Analiza na SEM-u

Na slici 3. prikazan je izgled preloma površinskog sloja plazma nitriranog (3a) i nitriranog (3b) uzorka od čelika Č.4751 dobijen pomoću SEM-a pri uvećanju 5500 puta. Na plazma nitriranom uzorku uočava se povećana zrnovitost površine.

Na slici (4a) i (4b) data je slika preloma TiN prevlake deponovane na nitriranom čeliku Č.7680 i Č.4751 respektivno, sa koje se vidi da je adhezija prevlake na nitriranoj osnovi od čelika Č.4751 bolja, a takode se uočava i razlika u morfologiji rasta sloja.



Slika 3. SEM snimci preloma TiN prevlake deponovane na:

a) plazma nitriraom čeliku Č.4751;

b) nitriranom čeliku Č.4751

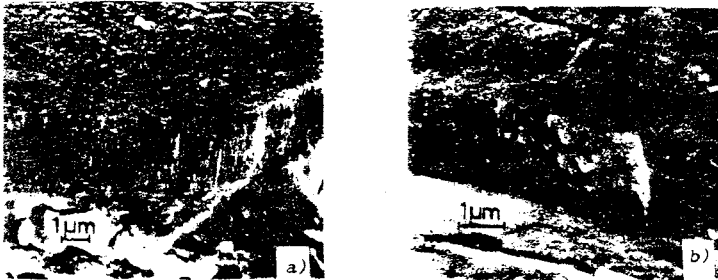
Uporedna analiza preloma TiN prevlake na čeliku Č.7680 na plazma nitriranom sloju (slika 5a) i na nitriranom sloju (5b) ukazuje da je adhezija prevlake na nitriranoj podlozi bolja. Promena morfologije je izrazita: gusto pakovana struktura kod nitriranog uzorka prelazi u homogenu kolumnarnu strukturu prevlake na nitriranom uzorku.

Međusobnim poređenjem SEM slika preloma uočava se sledeći uticaj podloge na rast TiN prevlake: na nitriranim uzorcima adhezija prevlake je bolja na podlozi od Č.4751 u poređenju sa podlogom od čelika Č.7680. Na ovoj podlozi (Č.4751) je takode manja gustina strukture sa izraženijim kristalinitima, dok se

topografije površina praktično međusobno ne razlikuje.



Slika 4. SEM snimci preloma TiN prevlake deponovane na:  
 a) nenitriranom čeliku Č.7680;  
 b) nenitriranom čeliku Č.4751



Slika 5. SEM snimci preloma TiN prevlake deponovane na:  
 a) plazma nitriranom čeliku Č.7680;  
 b) nenitriranom čeliku Č.7680

Posle plazma nitriranja uticaj materijala podloge se gubi i slojevi TiN na obe vrste plazma nitriranih čelika imaju slične osobine u pogledu izgleda i veličine kristalita, adhezije i topografije površine.

#### 4. ZAKLJUČAK

Uticaj plazma nitriranja površine supstrata na osobine deponovanog sloja TiN izučavan je na uzorcima izrađenim od čelika Č.4751 i Č.7680. Uporednom analizom prevlaka deponovanih na plazma nitriranoj i nenitriranoj površini zaključeno je sledeće:

Nezavisno od vrste čelika od koje je izrađen supstrat, plazma nitriranje dovodi do povećanja parametra rešetke TiN, do povećanja napona u prevlaci i do promene preferirane orijentacije rasta prevlake.

Usled male debljine prevlake na rendgenogramima se uočavaju pikovi koji potiču od materijala podloge.

Analizom se uočava da plazma nitriranje dovodi do povećanja parametra rešetke gvožđa.

Nitriranje podloge, pri približno istoj debljini prevlake TiN dovodi do povećanja mikrotvrdoće prevlake i do povećanja adhezije prevlake u odnosu na podlogu.

Analizom slike preloma na SEM-u, takođe se može zaključiti da je adhezija TiN prevlake bolja na nitriranoj podlozi, da se morfologija prevlake menja i da je zrnovitost strukture jače izražena. Ovo dovodi do povećanja hrapavosti površine prevlake.

Takođe se može zaključiti da je koncentracija defekata u prevlaci praktično nezavisna od nitriranja podloge.

Uticaj osnovnog materijala podloge je veoma izražen, tako da je struktura prevlake deponovane na čeliku Č.7680 znatno gušća od strukture prevlake na čeliku Č.4751. Posle plazma nitriranja uzoraka, strukture deponovanih prevlaka na obe vrste čelika postaju približno iste.

#### Literatura

- (1) M. Zlatanović: "Kombinierte Plasmanitridierung und PVD-Beschichtung", Coat Tech '89, invited lecture, Wiesbaden, pp.135-166., April, 1989.
- (2) M. Zlatanović: "Plasma Deposition of (Ti,Al)N Coating on Plasma Nitrided Steel" to be published in Surface and Coating Technology, presented at XIV/ICMC, San Diego, 1990.
- (3) M. Zlatanović and W.D. Münz, "Wear Resistance of Plasma-Nitrided and Sputter-Ion-Plated Hobs", Surface and Coating Technology, 41, pp.17-30, 1990.
- (4) M. Zlatanović i dr.: Razvoj Domaceg Uredaja za Jonsko Nitriranje, Zbornik radova JUSTOM-a '83, Novi Sad 1983.
- (5) M. Zlatanović, P. Stošić: Vacuum, Vol.39, No.6, pp.557-562, 1989.

ZAHVALNOST: Autori se zahvaljuju Mr. Nadi Popović i Mr. Zarku Bogdanovu iz IBK Vinča na izvršenoj analizi prevlake na SEM-u.