

## UTICAJ PLAZMA NITRIRANJA PODLOGE NA KARAKTERISTIKE TIN PREVLAKA

Amir Kunosić, Radimir Beloševac, Miodrag Zlatanović, Elektrotehnički fakultet u Beogradu

Sadržaj - U ovom radu su proučavane karakteristike TiN prevlaka dobijenih depozicijom reaktivnim magnetronskim raspršivanjem na prethodno plazma nitriranom konstrukcionom čeliku (Č.4732). Proces difuzije azota i depozicije prevlaka na nitriranu podlogu rađeni su u istom uređaju, sukcesivno. Karakterizacija dobijenih slojeva je vršena merenjem mikrotvrdoće i debljine prevlaka, kao i scratch-test, XRD i SEM analizom.

## 1. UVOD

Tinjavo pražnjenje, koje se koristi kao procesna plazma za površinsku obradu, može se uspostaviti i održavati na razne načine, kao što su DC diodna pražnjenja, RF i mikrotalasna pražnjenja i triodna pražnjenja intenzivirana elektronima. Tehnologije površinske obrade materijala u plazmi zauzimaju danas vodeće mesto u površinskoj obradi materijala uopšte. Zahvaljujući visokom stepenu kontrole parametara gasne plazme moguće je dobijanje unapred programiranih karakteristika materijala. Uloga plazme u površinskoj obradi materijala nije potpuno razjašnjena, ali se smatra da povećana hemijska aktivnost njenih čestica predstavlja glavnu prednost u odnosu na konvencionalne tehnologije. Kontrolom fluksa i energije čestica plazme, koje bombarduju površinu materijala moguće je modifikovati strukturu, morfologiju i topografiju površinskih slojeva.

Jonsko nitriranje je termohemijski difuzioni proces aktiviran plazmom, za površinsko ovrđnjavanje materijala na bazi željeza i sve većeg broja drugih materijala, kao što su titan i aluminijumske legure. Tokom 25 godina njegove industrijske primene parametri procesa su dobili svoje standardne opsege vrednosti uglavnom empirijskim putem. Radni uslovi bili su diktirani prevashodno zahtevima za uniformnošću sloja, ponekad i na račun drugih faktora kao što su kontrola morfologije i brzine rasta. Istraživanja procesa u nestandardnim radnim uslovima intenzivirana su tokom osamdesetih godina.

Istraživanja procesa plazma nitriranja na niskom pritisku motivisana su burnim razvojem jedne nove tehnologije, plazma depozicije tvrdih prevlaka. Uočena je mogućnost dobijanja višeslojnih površinskih struktura, kombinovanjem plazma nitriranja i plazma depozicije. Razvoj postupka plazma nitriranja na niskom pritisku otvorio je perspektivu njegove primene u uređajima za plazma depoziciju, bilo samostalno bilo u kombinaciji sa sukcesivnom depozicijom radi dobijanja višekomponentnog sloja.

Početna istraživanja procesa na niskom pritisku [1,2] dovela su do definisanja dva načina za postizanje stepena jonizacije plazme koji omogućava potrebnu efikasnost nitriranja. Prvi način je primena visokog jednosmernog napona (nekoliko kV), dok se drugi zasniva na korišćenju emitera dodatnih elektrona u vidu usijanog vlakna, odnosno tzv. triodnog sistema. Tokom druge polovine osamdesetih godina istraživanja nitriranja na niskom pritisku proširena su i na oblast impulsnog i RF pražnjenja.

Površinska obrada čeličnih materijala plazma depozicijom tvrdih prevlaka ima ograničenu primenu pošto podloga na koju se deponuje mora imati određene strukturne, mehaničke i termičke osobine.

Ponašanje sistema tvrda prevlaka-podloga pri mehaničkom opterećenju (otpornost na plastičnu deformaciju i zamor, kao i tribološke karakteristike) određeno je usklađenošću osobina jedne i druge komponente kao što su: tvrdoća, koeficijent termičkog širenja, termička provodnost, žilavost, elastičnost i otpornost na lom. Kritična karakteristika za primenu kombinacije podloga-prevlaka, koja odražava uticaj navedenih osobina, je njihova međusobna ahezija.

Plazma nitriranje čeličnih podloga treba da omogući promenu karakteristika površine supstrata i njihovo prilagodavanje uslovima potrebnim za depoziciju tvrdih prevlaka. Prvi radovi u ovoj oblasti [3,4] odnosili su se na depoziciju na nitriranu podlogu, pri čemu se ova dva procesa odvijaju u različitim uređajima. Noviji radovi se bave integrisanim procesima koji se obavljaju u istom uređaju, sukcesivno bez prekidanja [5,6].

## 2. EKSPERIMENTALNA PROCEDURA

Svi procesi difuzije azota i depozicije TiN sloja radeni su u istom uređaju Z-700 LH za depoziciju tvrdih prevlaka reaktivnim magnetronskim raspršivanjem mete u plazmi. Sistem se sastoji od ravnotežnog planarnog magnetrona snage 15kW, dodatne anode snage 2kW i sistema stalnih magneta koji sa magnetronom čine konfiguraciju otvorenog magnetskog polja [7]. Na katodu je montirana titanova meta dimenzija 6x88x488mm. Uzorak se može dovesti na negativan napon u intervalu od 0 do 300V. Vakuumska komora je dimenzija Ø700x700mm, a sistem za evakuaciju komore omogućuje vakuum od  $2 \times 10^{-4}$  Pa.

Uređaj omogućuje mikroprocesorsko zadavanje i kontrolu parametara procesne plazme, vakuumskog sistema i sistema za dovod gasova.

Kao podloga su korišćeni uzorci u obliku diska Ø27x3mm od konstrukcionog čelika Č.4732, standardo termički obrađeni i brušeni do hrapavosti  $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ . Procedura pripreme uzoraka uključivala je čišćenje u ultrazvučnim kadama.

Radi poređenja, depozicija TiN prevlake je vršena na nenitriranu i na prethodno nitriranu podlogu. Nitriranje na niskom pritisku odvijalo se na temperaturi od 450°C u radnoj atmosferi sa 20% N<sub>2</sub>. Proces je obavljen u diodnom sistemu, u kome podloga predstavlja katodu tinjavog pražnjenja. Radni napon pražnjenja je bio 2kV, na pritisku 6Pa. Depozicija TiN prevlake na nenitriranu i na nitriranu podlogu vršena je pod istim uslovima: snaga katode  $P_c = 5,4 \text{ kW}$ , napon polarizacije podloge  $U_b = 105 \text{ V}$  i ukupni pritisak  $p = 0,5 \text{ Pa}$ . Kombinovani postupak obavljen je depozicijom TiN prevlake u kontinuitetu nakon plazma nitriranja.

Karakterizacija dobijenih slojeva vršena je merenjem debljine, tvrdoće i atezije, kao i primenom XRD i SEM analize.

## 3. REZULTATI I DISKUSIJA

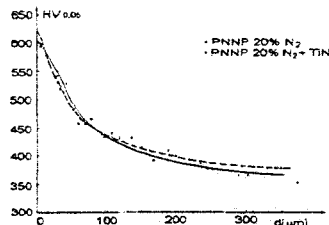
U tabeli 1 date su debljine, površinske mikrotvrdoće, kao i kritično opterećenje prevlaka deponovanih na nitriranoj i nenitriranoj podlozi.

Tabela 1. *Mehaničke osobine dobijenih prevlaka*

| HV0,05 | Sloj   | HV0,03 | d[ $\mu\text{m}$ ] | Lc[N] |
|--------|--------|--------|--------------------|-------|
| 380    | TiN    | 2800   | 4,8                | 35    |
| 630    | pn+TiN | 3200   | 4,8                | 45    |

Debljina prevlaka d je merena calo-test metodom, a mikrotvrdoća Vickers metodom sa opterećenjem od 0,5N pre i 0,3N posle depozicije. Očigledno je da nitriranje podloge znatno utiče na povećanje mikrotvrdoće deponovanih prevlaka. Jonsko bombardovanje supstrata pri plazma nitriranju dovodi do povećanja broja mikrodefekata na površini podloge, što izaziva promenu uslova nukleacije sloja u početnoj fazi plazma depozicije. Kao posledica promene mehanizma formiranja filma menjaju se strukturne osobine prevlaka, a samim tim i mehaničke karakteristike deponovanog filma.

Na slici 1 dat je dubinski tok tvrdoće podloge nitrirane na niskom pritisku pre i posle depozicije TiN prevlake. Može se videti da dolazi do promene dubinskog toka mikrotvrdoće posle depozicije tvrde prevlake zbog naknadne difuzije azota dublje u podlogu tokom procesa plazma depozicije.



Sli. 1. *Dubinski tok tvrdoće podloge plazma nitrirane na niskom pritisku pre i posle depozicije TiN sloja*

Analiza atezije prevlake i podloge radena je primenom scratch-test metode. Dijamantska glava konusnog oblika se kreće po površini prevlake, dok se normalna sila koja deluje na nju kontinualno povećava. Povećavanje normalne sile dovodi do prodiranja dijamantske glave u prevlaku, pri čemu se formira karakteristični kanal. Prodiranje dijamantske glave u podlogu praćeno je akustičkom emisijom koja se zajedno sa tangencijalnom silom beleži na pisaču scratch-test uređaja. Kritično opterećenje predstavlja kvantitativnu meru atezije prevlake i podloge, odnosno to je normalna sila pri kojoj dolazi do odvajanja prevlake od supstrata. Iz tabele 1 se može videti da je kritično opterećenje za TiN prevlaku deponovanu na nenitriranu podlogu 35N, a na nitriranu podlogu 45N. Može se zaključiti da prethodno plazma nitriranje predstavlja metodu za povećanje atezije prevlake i podloge.

Tabela 2. Rezultati rentgenostrukturne analize

| Podloga                   | Ravan refleksije<br>( <i>hkl</i> ) | Meduravansko<br>rastojanje <i>d</i> [nm] | Prametar rešetke<br><i>s</i> [nm] | Relativni<br>intenzitet <i>I</i> [%] |
|---------------------------|------------------------------------|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
| Č.4732<br>nenitriran      | TiN (111)                          | 0.2467                                   | 0.4274                            | 39,3                                 |
|                           | TiN (200)                          | 0.2129                                   | 0.4259                            | 69,9                                 |
|                           | TiN (220)                          | 0.1522                                   | 0.4306                            | 100                                  |
|                           | $\alpha$ -Fe (110)                 | 0.2022                                   | 0.2859                            | 38,5                                 |
| Č.4732<br>plazma nitriran | TiN (111)                          | 0.2462                                   | 0.4265                            | 22,4                                 |
|                           | TiN (200)                          | 0.2126                                   | 0.4252                            | 32,2                                 |
|                           | TiN (220)                          | 0.1522                                   | 0.4306                            | 100                                  |
|                           | $\alpha$ -Fe (110)                 | 0.2019                                   | 0.2856                            | 18,7                                 |

U tabeli 2. dati su podaci dobijeni rentgenostrukturnom analizom za slojeve dobijene depozicijom TiN na nitriranom i nenitriranom čeliku. Iz tabele se vidi da se u oba slučaja dominantni difrakcioni maksimumi javljaju u (220) pravcu, što se smatra najpogodnijim za tribološke primene [8]. Može se uočiti izrazitije preferirana orijentacija rasta u (220) pravcu u slučaju kombinovane obrade, mada ostali strukturni parametri ne pokazuju izraženije razlike u odnosu na prevlaku na nenitriranoj podlozi.



a)



b)

Sl.2 SEM-snimci preloma TiN prevlake na  
a) nenitriranom i b) nitriranom čeliku Č.4732

Najpouzdaniji zaključci o uticaju plazma nitriranja podloge na strukturne osobine prevlake mogu se izvući na osnovu SEM-analize. Na slici 2. dati su SEM snimci preloma TiN prevlake deponovane na nitriranoj i nenitriranoj podlozi od Č.4732. Sa slike 2a može se videti da prevlaka deponovana na nenitriranoj podlozi ima kolumnarnu strukturu srednje gustine pakovanja, sa vidljivim granicama među pojedinim kolonama. Po izgledu ove strukture može se tvrditi da pripada prelaznoj zoni po Thornton-ovom modelu. Sa slike 2b se može videti da se struktura prevlake deponovane na nitriranoj podlozi značajno razlikuje od prethodno opisane strukture. Struktura prevlake je još uvek kolumnarna, ali daleko gušće pakovana. Granice između kolona su teško vidljive. Može se izvesti zaključak da plazma nitriranje podloge na niskom pritisku dovodi do formiranja gušće i homogenije strukture prevlake, što je u skladu sa rezultatima prikazanim u tabeli 1.

Analiza rezultata ukazuje na povoljne efekte prethodnog plazma nitriranja pri nanošenju tvrde TiN prevlake na konstrukcioni čelik Č.4732. Povećanja nosivosti i granice zamora podloge zasniva se na povećanoj tvrdoći difuzione zone nastale pri plazma nitriranju. Diskontinuitet u raspodeli napona koji, pri smicanju, nastaje između prevlake i osnovnog materijala smanjuje se u slučaju nitrirane podloge. Povećana atezija prevlake takođe je posledica povoljnije raspodele napona u interfejsu.

#### 4. ZAKLJUČAK

U radu je ispitivan uticaj plazma nitriranja podloge na niskom pritisku na karakteristike TiN prevlake na konstrukcionom čeliku Č.4732. Poređene su karakteristike TiN slojeva

deponovanih na nitriranu i nenitriranu podlogu. Može se zaključiti da prethodno plazma nitriranje utiče na povećanje mikrotvrdoće prevlake. Takođe, se može tvrditi da je plazma nitriranje podloge pre depozicije dobar metod za povećanje adhezije prevlake i podloge. XRD-analizom je utvrđeno da je preferirana orijentacija rasta prevlake uvek (220), s tim što se povoljnija raspodela naprezanja javlja u prevlaci dobijenoj kombinovanim postupkom. TiN prevlaka na ovako obrađenom uzorku pokazuje gušće pakovanu kolumnarnu strukturu.

Iz svega navedenog može se zaključiti da kombinovani postupak difuzije azota i depozicije TiN prevlake, s obzirom na strukturne i morfološke karakteristike, omogućuje proširenje oblasti primene niskolegiranog konstrukcionog čelika Č.4732.

#### LITERATURA

- [1] A.S.Korhonen, E.H.Sirvio, M.S.Sulonen, "Plasma nitriding and ion plating with an intensified glow discharge", *Thin Solid Films*, 107(1983)387-394
- [2] A.Leyland, K.S.Fancey, A.Matthews, "Plasma nitriding in a low pressure triode discharge to provide improvements in adhesion and load support for wear resistant coatings", *Surface Engineering*, Vol. 7, 3(1991)207-215
- [3] M.Zlatanović, W.-D.Münz, "Wear resistance of plasma-nitrided and sputter-ion-plated hobs", *Surface & Coating Technology*, 41(1990)17-30
- [4] Y.Sun, T.Bell, "Plasma surface engineering of low alloy steel", *Material Science Engineering*, A1 40(1991)419-434
- [5] M.Zlatanović, T.Gredić, A.Kunosić, N.Backović, N.Whittle, "Substrate induced changes of TiN and (Ti,Al)N coatings due to plasma nitriding", *Surface & Coatings Technology*, 63(1994) 35-41
- [6] M.Zlatanović, D.Kakaš, Lj.Mažibrada, A.Kunosić, W.-D.Münz, "Influence of plasma nitriding on wear performance of TiN coating", *Surface & Coatings Technology* 64(1994)173-181
- [7] M.Zlatanović, R.Beloševac, A.Kunosić, N.Popović, Ž.Bogdanov, "Deposition of hard coatings in open magnetic field confined plasma", *Surface & Coatings Technology*, 74-75(1995) 844-848
- [8] A.Matthews, H.A.Sundquist, "Tribological studies of TiN films formed by reactive ion plating", *Proc Internat. Ion Engineering Congress ISLAT & IPAT'83*, Kyoto, Vol. II, (1983)1325-1330

Abstract - Characteristics of TiN coating deposited onto nitrided (duplex treatment) and non-nitrided construction steel were investigated and compared. The layers behavior was studied by : microhardness measurement, scratch testing, SEM and XRD analyses.

INFLUENCE OF SUBSTRATE PLASMA  
NITRIDING ON TiN COATING BEHAVIOR  
A. Kunosić, R. Beloševac, M. Zlatanović