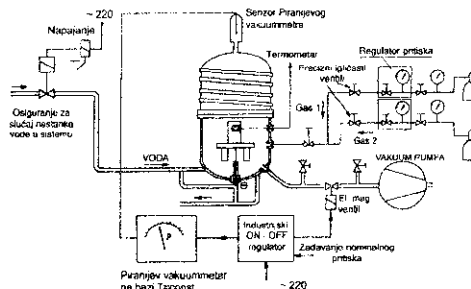


IZUČAVANJE POČETNIH STADIJUMA DIFUZIJE AZOTA PRI PLAZMA NITRIRANJU KONSTRUKCIONOG ČELIKA

Miodrag Zlatanović, Uroš Kašćak, Amir Kunosić, Elektrotehnički fakultet u Beogradu
Nada Popović, Žarko Bogdanov, Institut za Nuklearne Nauke Vinča, Beograd

Sadržaj – *Procesi koji se odvijaju na površini materijala u početnom stadijumu plazma nitriranja značajni su za razumevanje mehanizma formiranja novih faza i za modeliranje graničnih uslova pri izračunavanju difuzije azota u površinu materijala koja se obrađuje. Uzorci izrađeni od čelika Č.4732 nitrirani su 2, 5, 120 i 1200 minuta na pritisku od 450 Pa i temperaturi od 410°C. Pri analizi karakteristika površinskih struktura formiranih tokom različitih vremenskih intervala od početka procesa korišćene su SEM, EDX, BSE i XRD tehnike analize, kao i merenje površinske mikrotvrdoće. Izvedeni su zaključci o vremenskoj zavisnosti dubine prodiranja azota u površinu materijala i o formiranju i rastu novih faza na površini i njihovoj površinskoj raspodeli. Rezultati prikazani u radu su od posebnog značaja za razvoj takozvanih dupleks industrijskih postupaka kod kojih difuzija azota prethodi procesu rasta zaštitnih prevlaka.*

kome je radena kristalografska analiza koristio je Bragg - Bretanovu konfiguraciju sa izvorom $\text{CuK}\alpha$ zračenja.



Slika 1 Uređaj za jonsko nitriranje, MONO5

1. UVOD

Postojeći materijali ne mogu zadovoljiti sve zahteve savremenih proizvoda visoke tehnologije, već se moraju kombinovati osobine osnovnog materijala i naknadno formirane površinske strukture. Pобољшanje mehaničkih i drugih osobina materijala sa sadržajem Fe, kao što su površinska tvrdoća, otpornost na zamor, otpornost na habanje, koroziona otpornost, tribološke karakteristike itd, može se postići nitriranjem u plazmi. Početni stadijum difuzije azota u α -Fe, bez stvaranja novih faza, razmatran je u radu [1], dok se stvaranje novih faza razmatra u radu [2]. Rezultati prikazani u ovom radu odnose se na ispitivanje početnog stadijuma plazma nitriranja čelika Č.4732 sa nukleacijom novih faza.

2. OPIS EKSPERIMENTA

U eksperimentu su korišćeni uzorci čelika Č.4732 oblika diska, prečnika $a=28$ mm i debljine $h=3$ mm. Sa donje strane uzorka nalazi se žleb "V" profila radi lakše pripreme za dalju karakterizaciju. Uzorci su polirani dijamantskom pastom finoće 1 μm . Plazma nitriranje uzoraka radeno je u uređaju MONO 5 prikazanom na slici 1.

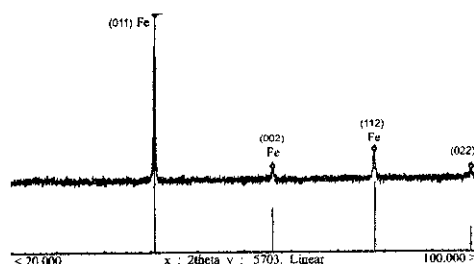
Nitriranje je vršeno u smeši azota i vodonika. Odnos gasova u smeši kontrolisan je igličastim ventilima, a konstantan pritisak na ulazu ventila održavan je pomoću FRG uređaja. Svi uzorci su obrađivani pod istim uslovima, samo sa različitim dužinom trajanja obrade. Radni pritisak je iznosio 450 Pa, struja $I=1.3\text{A}$ i napon $U=640\text{V}$, a trajanje obrade $t_1=2$ minuta, $t_2=5$ minuta, $t_3=2$ časa i $t_4=20$ časova. Procenat azota u smeši $\text{N}_2 - \text{H}_2$ je iznosio 25% za sve uzorke. Hlađenje uzoraka je vršeno u vakuumu bez protoka gasova pri čemu su zidovi komore hlađeni vodom.

Analiza uzoraka vršena je primenom XRD, SEM i EDX metode, a merenje mikrotvrdoće je radeno metodom po Hanemannu meraćem firme Zeiss. XRD uređaj na

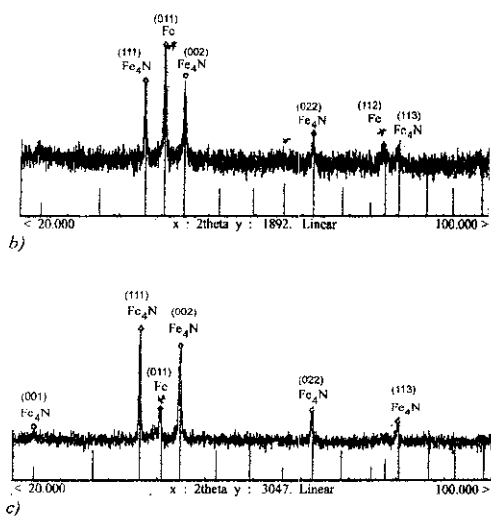
Analiza elektronskim snopom vršena je pomoću dva elektronska mikroskopa. Elektronski mikroskop firme JEOL, model JSM-35, korišćen je samo za ispitivanje topografije uzoraka. Drugi elektronski mikroskop, firme Philips, model XL30, korišćen je za EDX analizu sastava površinskog sloja i za ispitivanje topografije, pri čemu je prečnik elektronskog snopa menjan u opsegu od 7 do 10 nm. Pri obradi rezultata korišćena je ZAF korekcija i odgovarajuća datoteka za azlizu spektara. Takođe je vršena i analiza detekcijom povratnih elektrona.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Prilikom kristalografske analize na referentnom uzorku koji nije nitriran kao i na uzorcima koji su kratko nitrirani, 2 i 5 minuta, dobijena je samo αFe faza i to sa preferiranom orijentacijom (011), slika 2a. Na uzorcima koji su nitrirani po 2 i 20 časova, jasno se vide pikovi koji su karakteristični za Fe_3N , slika 2b i 2c.



a)



Slika 2 Rendgenogrami uzoraka nitriranih a) 2 i 5 minuta; b) 2 časa; c) 20 časova

Treba uočiti da se, osim pikova karakterističnih za čisto željezo i Fe_4N , ne javljaju drugi pikovi, na primer za ϵ fazu. Iz ove analize moglo bi se zaključiti da je došlo do formiranja čiste γ' zone. Dubina sa koje se dobijaju informacije o strukturi, obzirom na energiju upadnog x zračenja i gustinu čelika, je 2 do 3 μm ispod površine. Relativan intenzitet pikova za αFe i Fe_4N je različit na rendgenogramima što ukazuje na povećanje količine jedinjenja Fe_4N sa vremenom i smanjenja količine αFe u površinskim slojevima. Tokom nitriranja dolazi i do promene preferirane orijentacije kristalne rešetke γ' - zone jedinjenja. Vrednosti međuravanskih rastojanja, d , i parametara rešetke, a , za detektovane ravni refleksije α -Fe i Fe_4N , prikazane su u tabelama 1 i 2. Takođe su date i tablične vrednosti ovih parametara za stanja bez unutrašnjih napona [3]. Iz tabele 1 vidi se da dolazi do povećanja parametara rešetke α -Fe sa povećanjem vremena nitriranja, računato za dominantne ravni refleksije (011) i (112).

Tabela 1 Međuravansko rastojanje i parametri rešetke detektovanih kristalografskih orijentacija za αFe ($a_0=0.2866 nm$)

	hkl	(011)	(002)	(112)	(022)
0	$d [nm]$	0.2024	0.1434	0.1170	0.1014
min	$a [nm]$	0.2862	0.2868	0.2866	0.2869
2	$d [nm]$	0.2025	0.1434	0.1170	0.1014
min	$a [nm]$	0.2863	0.2867	0.2867	0.2868
5	$d [nm]$	0.2027	0.1436	0.1171	0.1014
min	$a [nm]$	0.2867	0.2871	0.2869	0.2869
2	$d [nm]$	0.2035	--	0.1175	0.1019
časa	$a [nm]$	0.2878	--	0.2878	0.2882
20	$d [nm]$	0.2035	--	--	--
čas.	$a [nm]$	0.2878	--	--	--
d tablično	$[nm]$	0.2027	0.1433	0.1170	0.1013

Uzrok ovog povećanja je pojava kompresionog napona u površinskom sloju, koji nastaje ugradnjom azota, usled čega dolazi do povećanja parametra rešetke u pravcu normale na površinu uzorka.

Tabela 2 Međuravansko rastojanje i parametri rešetke detektovanih kristalografskih orijentacija za γ' zonu - Fe_4N ($a_0=0.3791 nm$)

	hkl	(001)	(111)	(002)	(113)	(022)
2	$d [nm]$	--	0.2191	0.1899	0.1143	0.1345
časa	$a [nm]$	--	0.3796	0.3798	0.3792	0.3804
20	$d [nm]$	0.3792	0.2195	0.1901	0.1148	0.1345
časova	$a [nm]$	0.3792	0.3802	0.3802	0.3806	0.3804
d tablično	$[nm]$	0.3791	0.2188	0.1895	0.1143	0.1340

* tabela je rađena samo za uzorke obrađene 2 i 20 časova, jer Fe_4N nije detektovan na kratkotrajno nitriranim uzorcima

Tabela 3 Vrednosti relativnih deformacija, ϵ , u αFe

	0 min	2 min	5 min	2 časa	20 čas.
(011)	-0.00148	-0.00118	0.00000	0.00400	0.00400
(112)	0.00017	0.00034	0.00120	0.00410	--

U tabeli 3 prikazane su vrednosti relativnih deformacija, ϵ , za αFe računane na osnovu formula iz literature [4]. Uz pretpostavku da se u ravni paralelnoj površini uzorka javlja samo biaksijalno naponsko stanje, relativna deformacija u pravcu normale na površinu ϵ određena je relacijom

$$\epsilon = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (1)$$

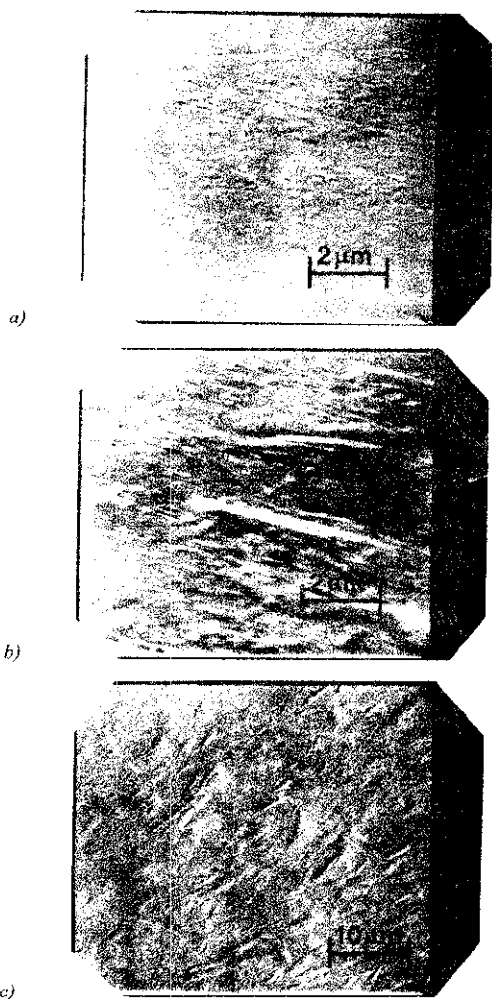
U ovom izrazu ν je Poissonov odnos, E Youngov modul, a $\sigma_1 + \sigma_2$ sume glavnih napona u ravni paralelnoj površini uzorka. Relativna deformacija može se izračunati na osnovu vrednosti međuravanskih rastojanja za relaksirana d_0 i stanja sa naprezanjem, d . Vrednosti za d_0 uzete su na osnovu literaturnih podataka [3]. Proračuni su dati za dve kristalografske orijentacije sa najintenzivnijom refleksijom, pošto su one detektovane na svim uzorcima. Iz tabele 3 se vidi da osnovni uzorak pre obrade u plazmi sadrži zaostali tangencijalni napon koji se smanjuje posle obrade od 2 minuta, dok se zaostali napon potpuno relaksira posle 5 minuta plazma nitriranja. Povećanje vremena obrade u plazmi dovodi do pojave kompresionog napona za obe kristalografske ravni.

Analiza relativne deformacije u γ' zoni detektovanoj na površini uzorka tokom obrade od 2 časa i 20 časova ukazuje na postojanje kompresionog napona i u ovom delu površine (tabela 4). Sa povećanjem vremena nitriranja, odnosno debljine γ' zone, kompresioni napon u ravni paralelnoj površini uzorka povećava se za sve detektovane kristalografske orijentacije.

Tabela 4 Vrednosti relativnih deformacija u γ' zoni

	2 časa	20 časova
(001)	--	0.00032
(111)	0.00155	0.00334
(002)	0.00211	0.00322
(113)	0.00026	0.00402
(022)	0.00366	0.00366

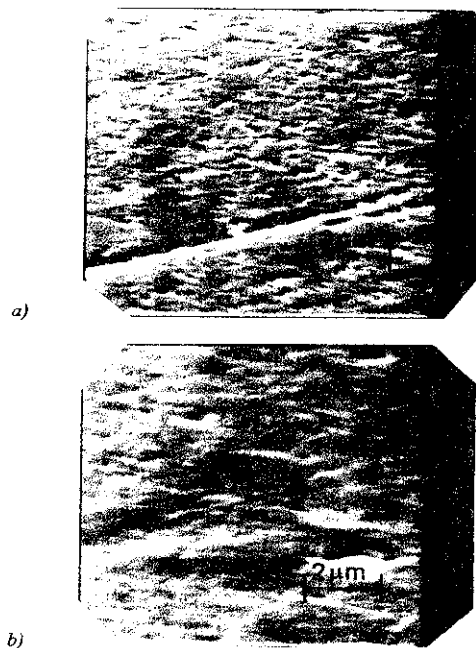
Topografija površine uzorka analizirana je pomoću SEM-a pri energiji upadnog elektronskog snopa od 25 keV. Na slici 3 prikazana je površina uzorka nitriranih 2 i 5 minuta.



Slika 3 Površina čelika Č.4732 nitriranog a) 2 minuta; b) i c) 5 minuta

Primećuje se povećanje broja i dimenzije nukleusa nove faze Fe_4N . Tip rasta je trodimenzionalan. Na uzorku nitriranom 5 minuta, slika 3b, uočava se da se nukleusi šire, postaju veći i spajaju se obrazujući pri tom dosta veća ostrva igličastog oblika koji su karakteristični za rast faze Fe_4N [2]. Raspored i orijentacija ovih nukleusa jasno se uočavaju pri manjem uvećanju, slika 3c. Manji nukleusi, slične veličine kao oni na uzorku nitriranom 2 minuta, ukazuju da proces formiranja zone Fe_4N još uvek nije završen i da nije formiran kontinualni γ' sloj na površini. Difuzija azota odvija se bez stvaranja nove γ' faze i paralelno sa nukleacijom i rastom γ' faze.

Izgled površine uzorka nitriranog 2 minuta posle nagrizanja nitalom prikazan je na slici 4a.

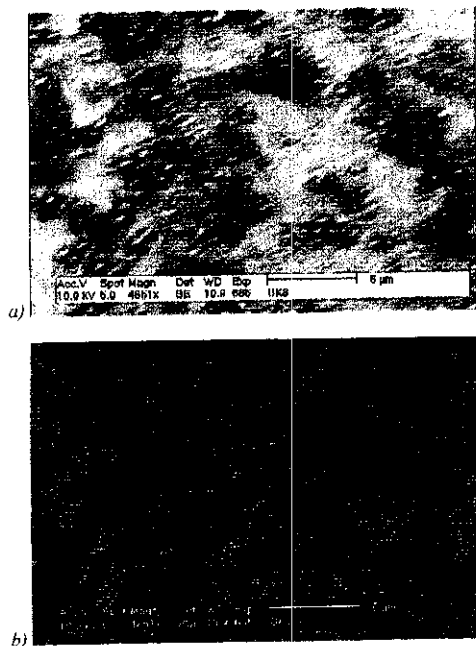


Slika 4 Uzorak nitriran a) 2 minuta i b) 5 minuta posle nagrizanja nitalom

Nukleusi postaju izraženiji, jer se slabije nagrizaju od osnovnog materijala, što ukazuje da oni predstavljaju novu fazu Fe_4N . Između nukleusa, tamo gde još nije formiran Fe_4N , čelik je nagrižen, pa se stiče utisak da nukleusi postaju izraženiji i viši. Primećujemo da se nukleusi idući u dubinu uzorka šire, a neki i međusobno spajaju. U slučaju uzorka nitriranog 5 minuta (slika 4b), nakon nagrizanja primećujemo da se pojedini nukleusi spajaju u veće strukture koje skoro prekrivaju celu površinu i da je dubina nagrizanja manja.

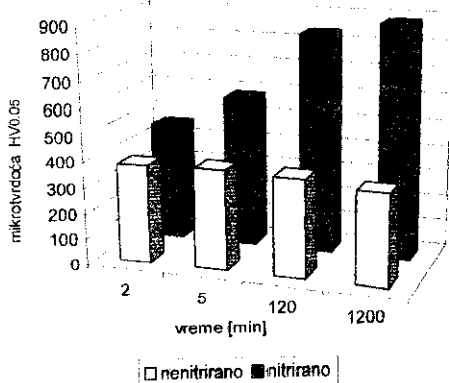
Analiza površine detekcijom povratnih elektrona vršena je u cilju dobijanja kvalitativne slike o raspodeli lakih i težih elemenata po površini uzorka. Primenom ove metode dobijaju se informacije sa veće dubine ispod površine u odnosu na analizu detekcijom sekundarnih elektrona. Približno isti deo površine uzorka snimljen je analizom sekundarnih elektrona (slika 5a) i analizom povratnih elektrona (slika 5b). Na slici 5b, tamne površine odgovaraju oblastima sa većom koncentracijom azota, odnosno ukazuju na formiranje Fe_4N faze. Poređenjem snimaka 5a i 5b uočava se da su na slici 5b oblasti koje odgovaraju Fe_4N veće. Pošto BSE analiza nosi informacije sa veće dubine, moć se izvesti isti zaključak o rastu nove faze u dubini uzorka koji je izveden na osnovu SEM analize pri nagrizanju površine hemijskim putem.

Priroda novoformirane faze pri kratkotrajnoj obradi uzorka potvrđena je EDX analizom pri energiji upadnog snopa elektrona od 10 keV. Pri ovoj energiji elektronskog snopa, simulacija njegove interakcije sa površinom čelika ukazuje da su informacije prikazane na slici 5b dobijene sa dubine od oko 0.5 μm .



Slika 5 Uzorak nitriran 5 minuta a) SEM; b) BSE

Rezultati merenja površinske mikrotvrdoće nitriranih uzoraka, u poređenju sa mikrotvrdoćom nenitriranih uzoraka, predstavljeni su histogramom na slici 6. Uočava se porast mikrotvrdoće materijala pri plazma nitriranju tokom 2 minuta, dok se za duža vremena primećuje neka vrsta zasićenja mikrotvrdoće koja verovatno odgovara tvrdoći $\epsilon+\gamma'$ zone čije se formiranje očekuje pri dugotrajnom plazma nitriranju konstrukcionog čelika.



Slika 6 Zavisnost površinske mikrotvrdoće čelika Č.4732 od vremena nitriranja

4. ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati izučavanja početnog stadijuma procesa plazma nitriranja konstrukcionog čelika Č.4732. Merenja pokazuju da posle 2 minuta obrade površine dolazi do povećanja njene mikrotvrdoće usled difuzije azota u površinu materijala.

Rendgenostrukturnom analizom utvrđeno je postojanje γ' zone na uzorcima obrađenim tokom 2 časa i 20 časova. Kompresioni naponi javljaju se u formiranoj γ' zoni, kao i u rešeci α -Fe, pri čemu je porast napona zavisao od vremena obrade u plazmi.

Analizom topografije površine pomoću SEM-a konstatovano je formiranje nukleusa nove faze pri obradi površine tokom 2 minuta, pri čemu je hemijskim nagrizanjem utvrđeno da se dimenzije nukleusa povećavaju u sloju neposredno ispod površine.

Priroda nukleusa nove faze utvrđena je na osnovu EDX analize, a oblik nukleusa u sloju neposredno ispod površine potvrđen je analizom povratnih elektrona.

LITERATURA

- [1] M. Zlatanović, Z. Karastojković, A. Kunosić, U. Kaščak: "Proračun difuzije azota u alfa-železu pri nitriranju i depoziciji zaštitnih prevlaka", VI jugoslovenski simpozijum sa međunarodnim učešćem, juni 1996, Vrnjačka Banja
- [2] O. Salas, U. Figueroa, M. Palacios, J. Osegura: "Mechanisms of phase formation in post-discharge nitriding", *Surface & Coatings Technology*, 86-87 (1996) p. 332
- [3] K.W. Andrews, D.J. Dyson, S.R. Keown: "Interpretacion of electron diffraction patterns", London, Adam Hilger (1971).
- [4] 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) p. 35

Abstract – The time evolution of plasma nitriding process of construction steel substrates was investigated. It has been found that the nucleation and growth of γ' phase started after 120 seconds of plasma treatment. XRD analysis did not show the existence of new phase for the treatment time lower than 2 hours. Three-dimensional growth of γ' nuclei was found by the SEM and BSE analysis of the sample surface, and the nature of new phase was detected by EDX examination. After 5 minutes of surface treatment a nearly continuous γ' layer was formed. This layer was growing in thickness until it was detected by XRD analysis after 2 hours of treatment. The compressive stresses were found in both α -Fe and γ' zone. The results of investigation are of special importance for so called duplex diffusion/deposition surface treatment of functional components made of construction steel.

TIME EVOLUTION OF PLASMA NITRIDING OF CONSTRUCTION STEEL

Miodrag Zlatanović, Uroš Kaščak, Amir Kunosić, Nada Popović, Žarko Bogdanov