

STRUKTURA CN_x PREVLAKE NA PLAZMA NITRIRANOM ČELIKU

Miodrag Zlatanović¹; Nada Popović²; Žarko Bogdanov²

¹Elektrotehnički fakultet, Beograd

²Institut za nuklearne nauke, Vinča

Sadržaj – Uzorci čelika Č.1530 i Č.4732 nitrirani su u impulsnoj plazmi i obrađeni kombinovanim postupkom difuzije azota i depozicije prevlake karbon nitrida (CN_x) u istoj šarži. Plazma nitriranje je vršeno tokom 4 sata na temperaturi od 500°C u 75:25% smeši vodonika i azota. Merenja dubinskog toka mikrotvrdoće na poprečnom preseku uzoraka, metalografska analiza, analiza skanirajućim elektronskim mikroskopom i rentgenostrukturalna ispitivanja pokazala su da se površinska struktura nitriranih uzoraka čelika Č.1530 sastoji od difuzione zone debljine 400 μm sa γ zonom na površini, dok je na uzorcima čelika Č.4732 formirana difuziona zona debljine 300 μm sa kombinovanim ϵ i γ površinskom zonom jedinjenja. U drugom eksperimentu primenjen je kontinualni proces obrade uzoraka plazma nitriranjem pri istim uslovima kao u prethodnom eksperimentu uz naknadnu obradu u impulsnoj plazmi sa sadržajem ugljenika pri temperaturi od 500°C tokom 4 sata. Na uzorcima je formiran kompaktni sloj relativno niske hrapavosti i sa dobrom athezijom u odnosu na nitrirani sloj. Analiza skanirajućim elektronskim mikroskopom pokazala je postojanje prevlake fine mikrostrukture sa zrnima dimenzija manjih od 200 nm, dok je XRD analizom primenom CuK_{α} zračenja utvrđeno formiranje nove polikristalne faze cementita. Raman spektroskopijom detektovano je postojanje D i G traka karakterističnih za ugljenične filmove sa odnosom integralnog inenziteta većim od 1.7. Dobijeni spektri su veoma slični spektrima prevlake CN_x deponovane ICP metodom. Površinska mikrotvrdoća uzoraka nitriranih kombinovanim postupkom približno je jednaka površinskoj mikrotvrdoći plazma nitriranih uzoraka.

1. UVOD

Radovi Liu i Cohen-a^[1,2] koji se odnose na simulaciju strukture karbon nitrida, predvideli su postojanje kristalne faze $\beta-C_3N_4$ čija je tvrdoća približna tvrdoći dijamanta. Rezultati simulacije inicirali su enorman broj eksperimentalnih istraživanja sa ciljem sinteze $\beta-C_3N_4$ primenom različitih metoda kao što su magnetronsko raspršivanje, CVD, mikrotalasna i radiofrekventna plazma, ECR, induktivno spregnuta plazma, različiti PVD metodi i drugi postupci sinteze i depozicije materijala u vidu tankih filmova i prevlaka. Dobijeni rezultati su veoma različiti i ne postoje potpuno pouzdani podaci o strukturi beta faze karbon nitrida, a teorijski rezultati i eksperimentalno dobijene vrednosti položaja karakterističnih pikova XRD spektara su samo približno saglasni. Dobijene su površinske strukture polikristalnog i amornog sastava u vidu dijamantskih prevlaka i dijamantu sličnih filmova, tetraedalnog amornog ugljenika, kristalnog i staklastog grafita kao i hidrogenizovani karbon nitridni filmovi različitog hemijskog sastava. Praktična primena dobijenih prevlaka prevazišla je početna predviđanja. Amorfni CN_x filmovi predstavljaju

primer novih materijala koji su u izuzetno kratkom vremenu posle izučavanja u laboratoriji našli praktičnu primenu kao zaštitne prevlake tvrdih diskova računara i medija sa megnetskim zapisom i u potpunosti su u ovim oblastima zamenili dijamantu slične površinske strukture (DLC). Prevlake ovog materijala poseduju spoj obično kontradiktornih mehanikih osobina - veoma visoku tvrdoću i izuzetnu žilavost^[3]. Ovakve osobine materijala pripisuju se postojanju fullerenu slične strukture koja obezbeđuje visoku žilavost^[4].

Osim u nanotribološkim primenama kod medija sa magnetskim zapisom, razmatrana je i mogućnost primene karbon nitridnih prevlaka za povećanje postojanosti na habanje i koroziju funkcionalnih komponenti izrađenih od materijala na bazi čelika^[5]. Jedna od najznačajnijih industrijskih metoda za povećanje otpornosti na habanje je kombinacija nitriranja i depozicije zaštitnih prevlaka^[6,7]. U ovom radu prikazani su rezultati obrade površine uzoraka od ugljeničnog i konstrukcionog čelika kombinovanim postupkom impulsnog plazma nitriranja i naknadnom depozicijom prevlake karbon nitrida.

2. EKSPERIMENT

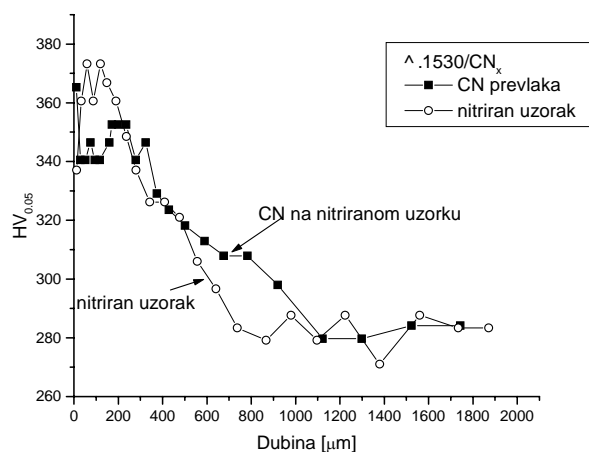
Uzorci čelika Č.1530 i Č.4732 u obliku valjaka dimenzija $\phi 12 \times 15$ mm termički su obrađeni (kaljeni i otpušteni) na tvrdoću preporučenu od strane proizvođača, obrušeni, odmašćeni i površinski aktivirani bombardovanjem jonima u komori uređaja za obradu površina u impulsnoj plazmi tipa JONPULS MK. Impulsni plazma generator snage 20 kVA radi u opsegu frekvencija 80 Hz do 20 kHz, sa promenljivim odnosom impuls-pauza 5% do 95% i unipolarnim pravougaonim naponskim impulsima u opsegu od 300 V do 950 V. Uzorci su predstavljali katodu tinjavog pražnjenja u smeši vodonika, azota i ugljovodonika.

U prvom eksperimentu uzorci su obrađeni postupkom impulsnog plazma nitriranja tokom 4 časa pri maksimalnoj vrednosti odnosa impuls-pauza u smeši 75% vodonik - 25% azot i pri temperaturi.

U drugom eksperimentu primenjen je kontinualan kombinovani proces obrade uzoraka koji se sastojao iz dva dela: prvi stupanj predstavljalo je plazma nitriranje pri istim uslovima kao u prvom eksperimentu, dok je u drugom stupnju tokom naredna četiri časa formirana površinska prevlaka uvođenjem gasa sa sadržajem ugljenika pri temperaturi uzoraka od 500°C. Karakterizacija dobijenih površinskih struktura vršena je merenjem površinske mikrotvrdoće i dubinskog toka mikrotvrdoće, metalografskom analizom, SEM i XRD metodom, snimanjem ramanovih spektara i primenom AFM analize.

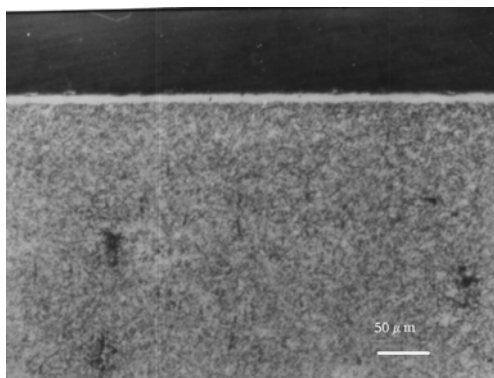
3. REZULTATI I DISKUSIJA

Površinska mikrotvrdoća nitriranih uzoraka sa prevlakom karbon nitrida iznosila je 682 HV_{0.05} na uzorku čelika Č.4732 i 692 HV_{0.05} na uzorku čelika Č.1530. Na slici 1 prikazan je dubinski tok mikrotvrdoće na poprečnom preseku uzorka Č.1530. Uočava se da je mikrotvrdoća površine znatno veća od mikrotvrdoće sloja ispod nje, što može biti indicacija da izmerena površinska mikrotvrdoća odgovara mikrotvrdoći deponovane prevlake karbon nitrida ili mikrotvrdoći zone jedinjenja nitriranog sloja ispod nje. Dubina prodiranja dijamantske igle pri merenju je nešto veća od 4 μm, dok je ukupna debljina površinskog sloja koji se na metalografskom preseku vidi kao "bela zona" (Slika 2.) iznosila približno 9 μm.



Sl. 1 Dubinski tok mikrotvrdoće na poprečnom preseku uzorka Č.1530

Poređenje dubinskog toka mikrotvrdoće nitriranog uzorka i uzorka koji je nitriran pod istim uslovima sa naknadnom depozicijom karbon nitridne prevlake u trajanju 4 sata na temperaturi nitriranja, ukazuje na dodatnu difuziju azota u osnovni materijal uzorka tokom procesa depozicije. Na snimku poprečnog preseka uzorka posle nagrizanja nitalom uočava se slabo nagrižen površinski sloj i deo zone difuzije ispod njega (Slika 2).



Sl. 2 Metalografski snimak poprečnog preseka uzorka Č.1530 posle nitriranja

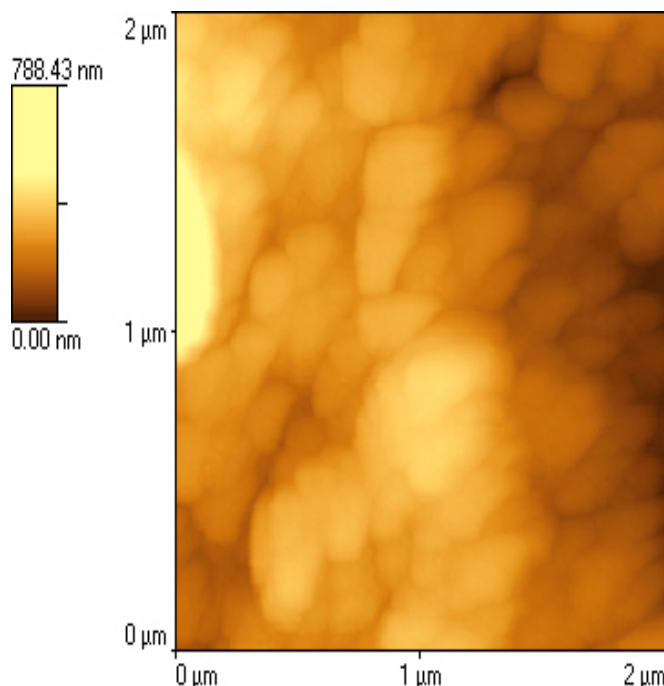
Topografija površine prevlake karbon nitrida na uzorku Č.1530 prikazana je na snimku dobijenom skanirajućim

elektronskim mikroskopom (Sl. 3). Površinski sloj je kompaktan, relativno male hrapavosti, sa mestimično izraženim defektima (Sl. 3a), dok se pri većem uvećanju zapaža rast prevlake u formi kristalita poprečnih dimenzija između 75 μm i 150 μm (Sl. 2b).



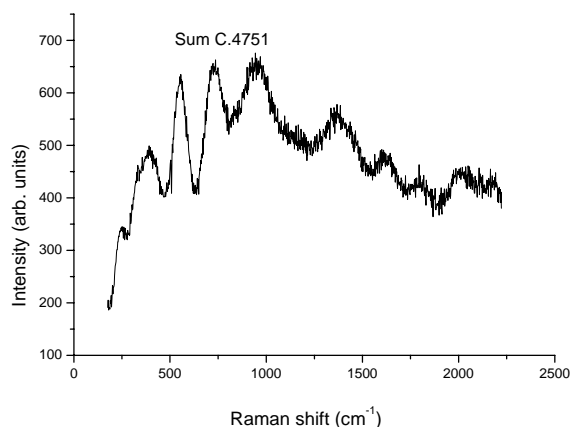
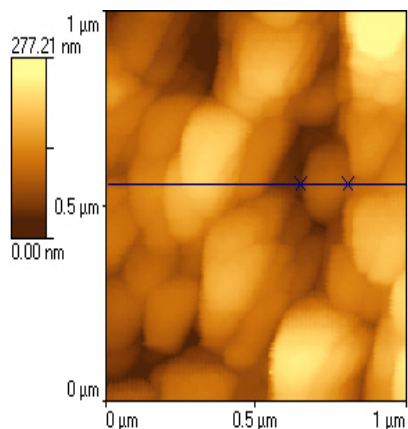
Sl.3 Površina prevlake CN_x (SEM)

Analiza topografije površinskog sloja AFM metodom takođe potvrđuje postojanje zrnaste strukture sa karakterističnom dimenzijom zrna manjom od 200 μm (Sl. 4).

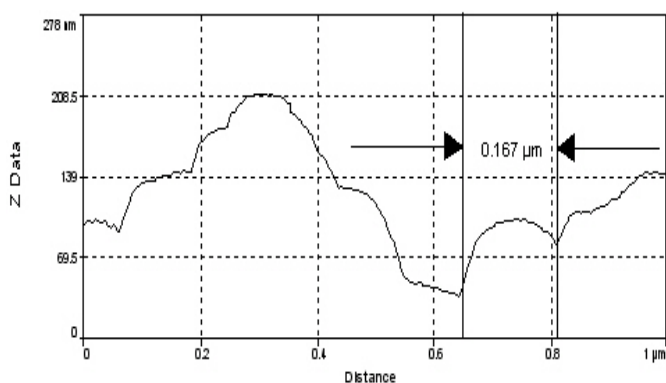


Sl. 4 AFM snimak površine CN_x prevlake na uzorku Č.1530

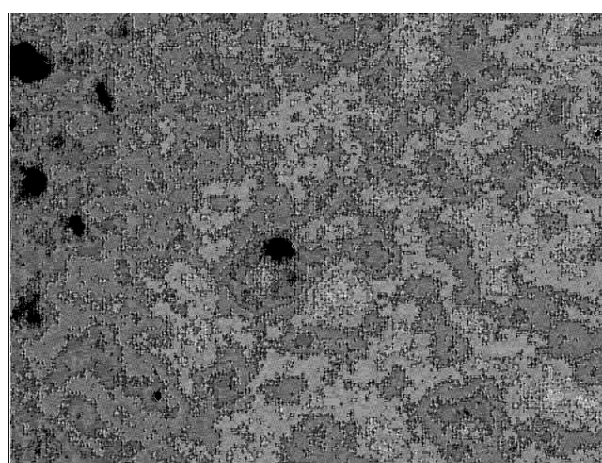
Topografija površine CN_x prevlake na uzorku Č.4732 slična je topografiji prevlake na uzorku Č.1530 (Sl. 5). AMF analiza površine pokazuje da je karakteristična dimenzija zrna površinske strukture manja od 200 μm.



b)



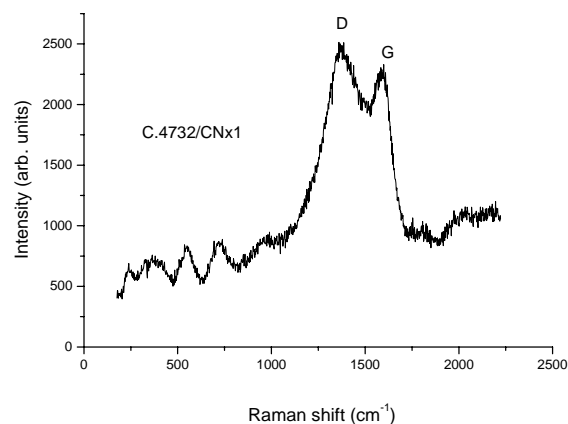
Sl 6.a) Mikrofotografija površine neobrađenog uzorka i b) Raman spektar dobijen sa te površine



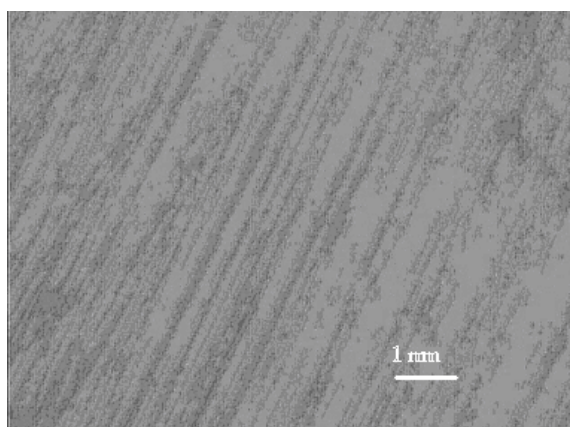
a)

Sl. 5 Topografija CN_x prevlake na uzorku Č. 4732 sa poprečnim presekom površinskog sloja (AFM)

Ramanovi spektri snimljeni pri interakciji površine uzorka sa laserskim snopom talasne dužine 532 nm dobijeni su pri analizi površine uzorka visoke hrapavosti pre obrade u plazmi (Sl. 6), kao i pri analizi nitriranih uzoraka sa prevlakom CN_x (Sl. 7). Mikrofotografija površine uzorka koja nije obrađena u plazmi prikazana je na slici 6a) na kojoj se jasno vide tragovi brušenja. Visoka hrapavost površine utiče na pojavu izraženog šuma u raman spektru. Približan položaj pikova u spektru osnovnog materijala određen je fitovanjem uz pretpostavku Gausovog profila linija.



b)



a)

Sl. 7 a) Mikrofotografija površine CN_x prevlake na nitriranom uzorku Č.4732 i b) Raman spektar dobijen sa te površine

Mikrofotografija površine karbon nitridne prevlake na uzorku Č.4732 i raman spektar dobijen sa nje prikazani su na slici 7a) i 7b). Položaj karakterističnih pikova na skali frekvencije takođe je određen fitovanjem uz pretpostavku Gaus-ovog profila. Poređenjem spektara sa slike 6 i 7 uočava se pojava G i D trake u spektru posle depozicije CN filma. Ove trake karakteristične su za razne forme ugljeničnih

filmova kao što su ta-C filmovi, DLC strukture, staklasti ugljenik, a-CH, a-CN i a-CN:H filmovi. Navedene strukture se značajno razlikuju u pogledu relativne zastupljenosti sp^3 (dijamant) i sp^2 veza (grafit), pri čemu je presek za pobudu raman spektra značajno veći za slučaj sp^2 veze. U slučaju amorfno ugljenika, karakteristični raman aktivni modovi generišu u spektru G (grafit) pik velike poluširine približno na talasnom broju 1570 cm^{-1} usled dozvoljenih vibracija E_{2g} moda aromatičnih prstenova grafita, kao i široki D (disorder-neuređen) pik na talasnom broju približno 1360 cm^{-1} kao posledicu aktiviranja A_{1g} moda mikrokristalnih grafitnih slojeva. G traka odgovara sp^2 mikrodomenima u filmu unutar grafitu sličnih slojeva, dok je pojava D trake vezana za neuređenost veza i za pojavu grafitu sličnih ograničenih sp^2 kristalnih mikrodomena.

Položaj i poluširina D i G traka zavise od hemijskog sastava amorfno filma i njegove strukture. Na osnovu fitovanja Gaus-ovim profilom, u spektru prevlake CN deponovane na nitriranom uzorku Č.4732 maksimum intenziteta D trake dobijen je za vrednost talasnog broja $1382\pm 7.3\text{ [cm}^{-1}\text{]}$, dok je maksimum intenziteta G trake na $1593\pm 4.6\text{ [cm}^{-1}\text{]}$. Poluširine traka iznose $141\pm 29.4\text{ [cm}^{-1}\text{]}$. i $90\pm 9.4\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ respektivno. Odnos ukupnog intenziteta D i G trake iznosi $I_D/I_G=1.7$. Pomeranje položaja G pika ka većim vrednostima talasnog broja i visok odnos integralnih intenziteta G i D trake u odnosu na a-C filmove ukazuju na porast broja ili dimenzija C sp^2 atomskih veza. Sa druge strane, smanjenje poluširine traka ukazuje na neuređenost uglova i dužina sp^2 veza atoma ugljenika.

U spektru su takođe detektovani pikovi na talasnim brojevima $1255\pm 111.7\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ i $1496\pm 6.1\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ poluširine $225\pm 113.8\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ i $92\pm 17.0\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ respektivno. Traka na $1255\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ nije dovoljno definisana, dok je poluširina trake $1496\text{ [cm}^{-1}\text{]}$ određena sa veoma malom preciznošću. Ovi pikovi su posledica nanokristalnih čestica dijamanta dispergovanih u sloju amorfno ugljenika.

4. ZAKLJUČAK

Procesiranje uzoraka konstrukcinog i ugljeničnog čelika u impulsnoj plazmi omogućuje formiranje kompleksne površinske strukture koja se sastoji od plazma nitriranog sloja i prevlake karbon nitrida. Struktura nitriranog sloja zavisi od hemijskog sastava čelika i sastoji se od difuzione zone i zone jedinjenja na površini. Rast karbon nitrida na nitriranom sloju dovodi do formiranja Fe_3C faze kod obe vrste čelika. SEM, AFM i analiza raman spektroskopijom pokazuju da se karbon nitrid prevlaka sastoji od zrna karakteristične dimenzije manje od 200 nm i da se dejstvom laserskog snopa talasne dužine 512 nm pobuđuju vibracije karakteristične za amorfne ugljenične slojeve. Pomeranje položaja G pika ka većim vrednostima talasnog broja i odnos ukupnog intenziteta D i G trake ukazuju na porast broja i dimenzija C sp^2 atomskih veza u odnosu na karakteristične amorfne ugljenične filmova.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je delimično rezultat projekta Ministarstva za nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije TR 6305B. Autori zahvaljuju profesoru Zoranu Popoviću i Dr Nebojši

Romčeviću za sugestije pri analizi raman spektara i Dr Dani Vasiljević-Radović i Dr Zoranu Jakšiću za AFM analizu.

LITERATURA

- [1] A.Y.Liu, M.I. Cohen, Science 245 (1986) 841
- [2] A.Y.Liu, M.I. Cohen, Phys. Rev. B 41 (1990) 10727
- [3] N.Hellgren, J.Guo, Y.Luo, C.Sathe, A.Agui, S.Kashatanov, J.Nordgren, H.Agren, J.E.Sundgren, Thon Solid Films, Vol. 471 (2005) 19
- [4] L.Hultman, Vacuum, Vol 57 (2000) 1
- [5] J.Takadom, J.Y.Rauch, J.M.Cattenot, N.Martin, Surface & Coating Technology, Vol. 174-175 (2003) 423
- [6] Zlatanović M., Surface & Coatings Technology, 48, (1991) 25
- [7] Zlatanović M., Proceedings SPIG 2004, late paper (2004)

Abstract:

Samples made of steel AISI 1045 and 4140 were duplex treated in both interrupted and continuous pulse plasma processing. Microhardness measurements, optical microscopy, SEM, and XRD analyses revealed the formation of a 400 micrometers thick diffusion zone with gamma prime compound layer on the cross section of 1045 sample, while a 300 micrometers thick diffusion zone and gamma prime + epsilon phase compound zone were found in the case of 4140 sample. The samples were treated 4 hours at 500°C in 75:25% hydrogen-nitrogen mixture. In the second experiment, a continuous processing was applied consisting of pulse plasma nitriding followed by 4 hours pulse plasma treatment in carbon containing gas discharge at 500°C . A very dense, continuous overlayer was found on both nitrided and post nitrocarburized samples with relatively smooth topography and good adhesion to nitrided surface. SEM analyses revealed a very fine coating microstructure with the grain size less than 100 nanometers. Except the cementite phase no new polycrystalline phases were detected by CuKalfa radiation diffraction analysis. Both D and G peaks were found in Raman spectra with the integral intensity ratio of D and G peaks exceeding factor 3. The spectra were similar to the spectra of CN_x coatings deposited by ICP method, while the surface microhardness of duplex treated samples was close to that of pulse plasma nitrided samples.

FINE STRUCTURE CN_x COATINGS DEPOSITED ON PULSE PLASMA NITRIDED SAMPLES

M. Zlatanovic; N. Popovic; Z. Bogdanov