

Titán alapú aktív ernyős plazmanitridálás

Titanium based active screen plasma nitriding

SZABÓ Annamária^{1,a}, SZLANCSIK Attila^{1,b}

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,
Anyagtudomány- és Technológia Tanszék, 1111 Budapest Műegyetem rakpart 3. +36 1 463 1079
^aannamaria.szabo28@gmail.com, ^bszlancsik@eik.bme.hu

Kivonat

Kutatásunk során 42CrMo4 anyagminőségű nemesített acél, titán aktív ernyős plazmanitridálását végeztünk el, mellyel célunk, hogy összehasonlítsuk a PVD-bevonatoló eljárással képződött, valamint a titán aktív ernyős plazmanitridálással létrehozott TiN réteget. A kísérleteink során nem keletkezett kemény, kopásálló réteg a próbatestek felületén, tehát nem jött létre vegyületi zóna. A minták kémiai összetételét EDS-, illetve XPS-analízissel vizsgáltuk. A felületen keletkezett titán, oxigén és nitrogén is, de nem titán-nitridet, hanem egy nem sztöchiometrikus titán-oxinitridet képeztek.

Kulcsszavak: plazmanitridálás, titán aktív ernyő, PVD, titán-nitrid, titán-oxinitrid

Abstract

In our research we compared a TiN layer formed by PVD with the layer formed by titanium based active screen plasma nitriding. The base material was a quenched and tempered 42CrMo4. A compound layer, therefore, a hard, abrasion resistant layer was not formed during the nitriding process. The chemical composition and binding energies were examined by EDS and XPS spectrometry. On the surface a non-stoichiometrical TiO_xN_y layer was formed.

1. BEVEZETÉS

Nitridálás során a nitrogén az acélban lévő vassal vas-nitrideket, és egyes jelenlévő ötvözőelemeivel más nitrideket (CrN, TiN) képez [1]. Ezen nitridek igencsak kemények, a kéreg keménysége elérheti akár a 250–1400 HV keménységet. A felület kopásálló, a fáradással szembeni ellenállása kedvező, de brinelleződésre érzékeny és bizonyos esetekben a kéreg a korrózióval szemben is ellenálló [2,3]. A plazmanitridálás napjaink egyik legdinamikusabban fejlődő termokémiai eljárása. Több változata is ismert és folyamatos fejlesztés alatt áll, úgymint a hagyományos egyenáramú, és az aktív ernyős plazmanitridálás [4].

Az aktív ernyős plazmanitridálást (active screen plasma nitriding – ASPN) a hagyományos plazmanitridálás (direct current plasma nitriding – DCPN) nehézségeinek leküzdésére fejlesztették ki. Az ASPN lényege, hogy a kisülés nem a próbatesten (vagy csak részben rajta) történik, katódként egy ernyőnek nevezett eszközt kapcsolnak ennek következtében a munkadarabon nem lép fel élhatás, azaz a nitridált réteg egyenletesebb és kevésbé rideg lesz az élek körül is. A kemencén belüli hőmérséklet eloszlás egyenletesebb, hiszen az ernyő létrejövő üregkátód hatás okozta helyi emelt hőmérséklet sugárzása melegíti fel a munkadarabot. Az ernyő felületéről nitrogén- és az ernyő anyagának megfelelő atomok, illetve -ionok szabadulnak fel, ahonnan vákuumrendszer miatt, kényszeráramlással jutnak el a munkadarab felületére [2].

Mivel az aktív nitrogén az ernyőn képződik, és onnan jut el a felületre, ezért - különösképpen, ha az előfeszítés (BIAS) kicsi - a munkadarab és az ernyő távolsága, tehát az aktív nitrogén ionok útja jelentősen befolyásolja a nitridálás végeredményét. Ha ez a táv lecsökken, úgy a nitridált réteg vastagság nőni fog. Minél kisebb a kezelés hőmérséklete, annál jelentősebb ez a hatás [5,6].

Az ernyő anyaga nagyban befolyásolja a nitridálás eredményét. Az ernyőről a nitrogéneken kívül egyéb elemek, az ernyő alapanyagából, úgymint króm, mangán, titán is az acél felületére jutnak, és ott

akár nitrideket is képeznek. Li és csapata külön figyelmet szentelt a titán aktív ernyős plazmanitridálásnak. Belátták, hogy a felületbe az ernyőből titán épül be, de a hőkezelés keménységnövekedéssel nem jár, ám a keletkező <math><1\ \mu\text{m}</math> réteg kémiai kötésállapotát nem tudták vizsgálni, mivel a röntgendiffrakció nem alkalmas a teljes összetételhez képest aránytalanul kevés alkotók vizsgálatára [5,7].

A tiszta titán kis sűrűségének, kitűnő korróziós tulajdonságainak és biokompatibilitásának köszönhetően, egyre inkább előtérbe kerül mérnöki és orvostechikai alkalmazásokban. Felhasználhatóságát korlátozza a (szénacélokhöz képest) kisebb keményége, és rosszabb fáradási tulajdonságai. Ezen tulajdonságai azonban interszticiós ötvözőkkel javíthatók (C, N, O), legnagyobb mértékben a nitrogénnel, azaz nitridálással. Az eljárás során akár 1800 HV keménység érhető el [8–10].

A titán oxigén affinitása ugyanakkor sokkal nagyobb, mint a nitrogénaffinitása, így, ha nitridálás során oxigén kerül a rendszerbe, az oxigénnel és a nitrogénnel titán-oxinitrideket képez, titán-nitridek helyett. A titán-oxinitrideknek is van műszaki felhasználása, a nitrogénben gazdagabb rétegeket fényvisszaverő bevonatként, vagy bioanyagokként, míg az oxigénben gazdagabbakat vékony szigetelőréteggént, illetve napelemekben használják fel [11,12].

A PVD eljárás egy, a gőzfázisból történő bevonatképzési módszer. Az eljárás lényege, hogy a bevonó anyagot atomos, molekuláris, vagy ionos formában viszik fel a bevonandó munkadarab felszínére, a felületi réteg fizikai módszerekkel jön létre, szilárd, cseppfolyós vagy gáznemű forrásokból. A technológia relatív kis, 50-500 °C közötti hőmérsékletet igényel, így a réteg alatti szövetszerkezetet, és anyagtulajdonságokat nem befolyásolja [2].

Kutatásunk célja a titán aktív ernyős plazmanitridálás során kialakuló réteg összehasonlítása a PVD eljárással létrehozható TiN réteggel.

2. KÍSÉRLETI ANYAGOK ÉS BERENDEZÉSEK

A kísérleteket egy 42CrMo4 összetételű (0.38-0.45% karbon, $\leq 0.4\%$ szilícium, 0.6-0.9% mangán, $\leq 0.025\%$ foszfor, $\leq 0.035\%$ kén, 0.9-1.2% króm és 1.5-0.3% molibdén) nemesített acélon végeztük el. Öt próbatestet nitridáltunk, a BME Anyagtudomány és Technológia Tanszékén található laboratóriumi berendezésen. A nitridáló gázkeverék minden esetben 75% N_2 +25% H_2 , a nitridálás időtartama 5 óra. 3 mintát az $\varnothing 55$ mm, 2-t pedig a nagyobb $\varnothing 95$ mm átmérőjű ernyővel nitridáltunk. A hálók kialakítása a szakirodalomban ajánlott szerint történt [5,6,13]. A nitridálást megelőzően a darabokat P4000-ig felcsiszoltuk, zsírtalanítottuk, etanolban lemostuk, majd forró levegővel megszáritottuk. A nitridálás berendezés üveg és kerámia részeit sósavval megtisztítottuk, a fémrészeiről alkohollal távolítottuk el a szennyeződések. A nitridálás körülményei az 1. táblázatban találhatók.

Nitridálás körülményei

1. táblázat

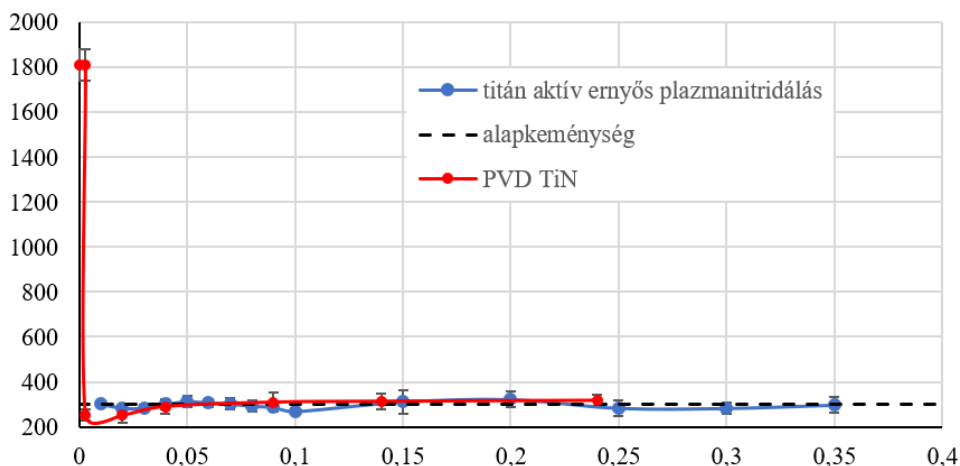
| Sorszám | Ernyő (mm) | U (V) | I (A) | p (torr) | T (°C) | kezdeti tömeg (g) | nitridálás utáni tömeg (g) |
|---------|------------|-------|-------|----------|--------|-------------------|----------------------------|
| 1 | d=55 | 403,0 | 0,60 | 2,805 | 522 | 13,1731 | 13,1744 |
| 2 | d=55 | 419,6 | 0,57 | 2,747 | 520 | – | – |
| 3 | d=55 | 421,4 | 0,61 | 2,961 | 532 | 12,6052 | 12,6069 |
| 4 | d=95 | 457,9 | 0,95 | 3,392 | 536 | 12,5257 | 12,5267 |
| 5 | d=95 | 457,9 | 0,95 | 3,392 | 536 | 12,8791 | 12,8799 |

Vickers mikrokeménységmérést végeztünk 0,01 N terhelés mellett (Buehler IndentaMet 1105). A keresztcsiszolatokat pásztázó elektronmikroszkóppal (Zeiss EVO MA10) vizsgáltuk. A réteg vegyi összetételét EDS spektrometriával, az alkotók kémiai kötésállapotát XPS analízissel (Atomfizika Tanszék egyedileg összerakott mérőberendezése) határoztuk meg.

3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

3.1 Keménységmérés

A keménység lefutási görbék az 1. ábrán láthatók. A szaggatott vonal jelzi az anyag alapkeménységét.



1. ábra A PVD és a nitridált minták keménységlefutási görbéi

A PVD eljárással TiN bevonatolt minta felületi keménysége 1812 HV volt, 0,003 mm mélységig, utána 300 HV, azaz az alapkeménység körül szórt. A titán aktív ernyővel plazmanitridált próbatesten keménységnövekedés nem lépett fel.

3.2 EDS vizsgálat

A PVD és a nitridált minták EDS eredményei

2. táblázat

| Minta, mérési hely | Titán (%) | Nitrogén (%) | Oxigén (%) | Egyéb elemek (%) |
|---|-----------|--------------|------------|------------------|
| PVD (TiN referencia) | 55,63 | 44,37 | – | – |
| 2. minta (kis ernyő), 1. pozíció, középen | 3,17 | 15,65 | 9,9 | 71,28 |
| 2. minta (kis ernyő), 3. pozíció, szélén | 9,34 | 28,57 | 28,73 | 33,36 |
| 4. minta (nagy ernyő), 3. pozíció, szélén | 6,6 | 20,23 | 17,79 | 55,38 |

Az előzetes feltevéseknek megfelelően, a kisebb ernyővel való nitridálás során, nagyobb mértékű a titán és a nitrogén diffúziója. A nitridálás során a nitrogénnel azonos nagyságrendben oxigén is beépül a felületbe. A nitrogén és titán koncentrációja arra enged következtetni, hogy nem sztöchiometrikus TiN réteg jöhet létre a felületen. (A sztöchiometrikus TiN-ben a titán és a nitrogén aránya 1:1.) A próbatestek közepétől a széléig folyamatosan nőtt a titán és a nitrogén diffúziójának intenzitása, míg az oldalán csak elhanyagolható mértékben valósult meg.

3.3 XPS vizsgálat

A PVD és a nitridált minták XPS eredményei

3. táblázat

| ELEM | C1s | N1s | O1s | Ti2p | Ca2p | Mn2p | Si2p | Na1s |
|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
| ATOM% | 74,88 | 2,22 | 16,06 | 4,24 | 1,53 | 0,36 | 0,38 | 0,07 |

Az XPS eredmények arra engednek következtetni, hogy a réteg teljesen lefedi a hordozót [14]. A felületen szerves lerakódások találhatók. A peremén több a szén. Középen több a nitrogén, a titán és az oxigén. A rétegben van titán és nitrogén is, de nem rendes sztöchiometrikus TiN-ként. Valószínűsíthető, hogy beleépült a rétegbe viszonylag sok oxigén is.

4. KONKLÚZIÓK

Az elvégzett vizsgálatok alapján a következő megállapítások tehetők:

- A keménységmérés megmutatta, hogy a nitridálás nem járt keménységnövelő hatással, továbbá, hogy a felületen nem tud kialakulni kemény nitrid réteg.
- Az EDS-analízis kimutatta, hogy a felületen található nitrogén, oxigén és titán is. Az ernyő mérete nem befolyásolta a kialakuló elemek mennyiségét. A minta hengerpalástján és felülete közepén kevesebb, a szélek felé több nitrogén és titán diffundált be.
- Az XPS-analízis alátámasztotta az EDS-vizsgálattal előzetesen meghatározott elemek atomszázalékait, továbbá számos információval szolgált a rétegről. Megállapíthatjuk, hogy a keletkezett réteg teljes egészében lefedi a próbatest felületét, viszont mélységében, azaz vertikálisan inhomogén. Az alkotók kötésállapota több pontban vizsgálva a következőt mutatta: a titán, a nitrogén és az oxigén is részt vesz a kötésben, és nem sztöchiometrikus TiN_xO_y réteget alkotnak.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Az előadó részvételét az OGÉT 2020 konferencián az NTP-HHTDK-19-0068 azonosítójú, „A hazai Tudományos Diákköri műhelyek és rendezvények támogatása” pályázat támogatta.

HIVATKOZÁSOK

- [1] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003.
- [2] M. Kocsisné Baán, M. Marosné Berkes, A. Szilágyiné Bíró, Nitridálás – korszerű eljárások és vizsgálati módszerek Miskolc, Miskolci Egyetem, Miskolc, 2015.
- [3] D. Kovács, J. Dobránszky, Effects of thermochemical surface treatments on the industrially important properties of X2CrNiMo 17-12-2 austenitic stainless steel, Period. Polytech. Mech. Eng. 63 (2019) 214–219. <https://doi.org/10.3311/PPme.13921>.
- [4] D. Kovács, I. Quintana, J. Dobránszky, Effects of Different Variants of Plasma Nitriding on the Properties of the Nitrided Layer, J. Mater. Eng. Perform. 28 (2019) 5485–5493. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04292-9>.
- [5] C.X. Li, Active screen plasma nitriding - An overview, Surf. Eng. 26 (2010) 135–141. <https://doi.org/10.1179/174329409X439032>.
- [6] T.H.L. Burlacov, I. Spies, H., Biermann, H., Köhler, S., Investigation on the active screen plasma nitriding, Nitriding and Nitrocarburizing, in: Aachen, Germany, 2010: pp. 29–30.
- [7] C.X. Li, T. Bell, H. Dong, A study of active screen plasma nitriding, Surf. Eng. 18 (2002) 174–181. <https://doi.org/10.1179/026708401225005250>.
- [8] E.S. Metin, O.T. Inal, Microstructural and microhardness evaluations in ion nitrided titanium, Mater. Sci. Eng. A. 145 (1991) 65–77. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)90296-Y](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90296-Y).
- [9] Y. V. Borisyuk, N.M. Oreshnikova, M.A. Berdnikova, A. V. Tumarkin, G. V. Khodachenko, A.A. Pisarev, Plasma nitriding of titanium alloy Ti5Al4V2Mo, Phys. Procedia. 71 (2015) 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.08.322>.
- [10] E. Roliński, Surface properties of plasma-nitrided titanium alloys, Mater. Sci. Eng. A. 108 (1989) 37–44. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90404-8](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90404-8).
- [11] M. Kot, K. Henkel, C. Das, S. Brizzi, I. Kärkkäinen, J. Schneidewind, F. Naumann, H. Gargouri, D. Schmeißer, Analysis of titanium species in titanium oxynitride films prepared by plasma enhanced atomic layer deposition, Surf. Coatings Technol. 324 (2017) 586–593. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.094>.
- [12] L. Braic, N. Vasilantonakis, A. Mihai, I.J. Villar Garcia, S. Fearn, B. Zou, N.M.N. Alford, B. Doiron, R.F. Oulton, S.A. Maier, A. V. Zayats, P.K. Petrov, Titanium Oxynitride Thin Films with Tunable Double Epsilon-Near-Zero Behavior for Nanophotonic Applications, ACS Appl. Mater. Interfaces. 9 (2017) 29857–29862. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07660>.
- [13] D. Kovács, J. Dobránszky, A. Bonyár, Effect of different active screen hole sizes on the surface characteristic of plasma nitrided steel, Results Phys. 12 (2019) 1311–1318. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.079>.
- [14] G. Kovách, H. Csorbai, G. Dobos, A. Karacs, G. Pető, Formation and characterization of electric contacts on CVD diamond films prepared by ion implantation, in: Mater. Sci. Forum, 2005: pp. 123–128.