

Plasma nitriding for duplex coating on HSS steel

Jiří Stanislav, Bodycote HT, Tanvaldská 345, 46311 Liberec 30, CZ

Abstrakt

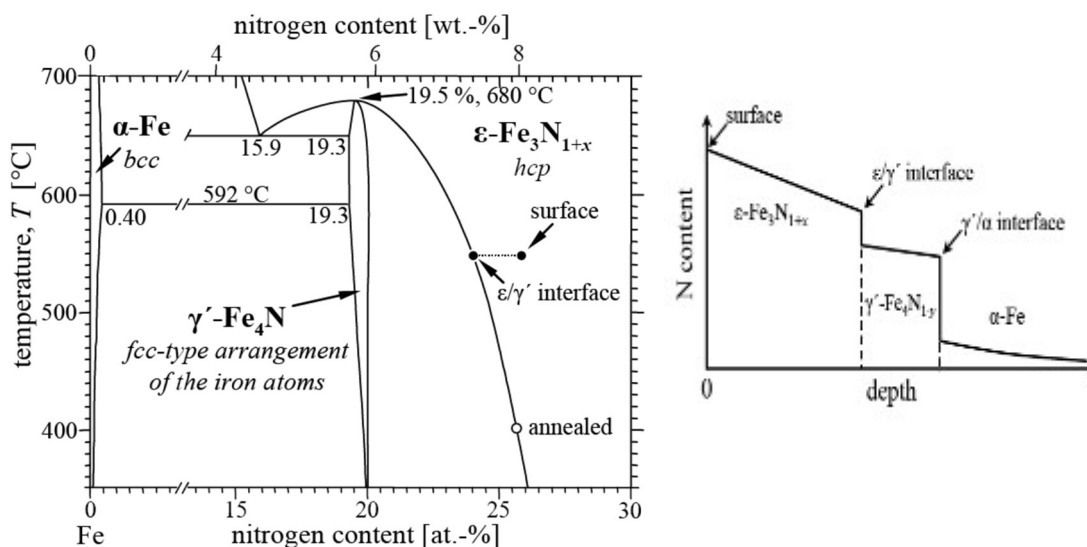
Technologie duplexních vrstev je založena na kombinaci nitridace a tenkých vrstev nanášených PVD technologií. Kromě unikátních zařízení, kde vše je provedeno v rámci jednoho procesu, jsou tyto technologie prováděny odděleně. Nitridace v zařízení pro nitridaci a PVD vrstvy v zařízení na povlakování. PVD vrstvy mají jednoznačnou definici technologie, nitridační vrstvy ne. V práci jsou popsány některé skutečnosti, které ovlivňují výběr metody nitridace a vztah nitridační vrstvy k adhezi vrstvy TiN na oceli 19830 (1.3343).

1. Úvod

V současné době vzrůstají požadavky na tzv. duplexní povlakování, tedy kombinaci nitridace a PVD technologie nanášení tenkých vrstev jako je TiN, TiAlN apod. Z praxe je ale známo, že pokud proces nitridace není součástí procesu povlakování, dochází k problémům s adhezí vrstvy na nitridovaném povrchu. To je způsobeno v mnoha případech neznalostí procesu nitridace, a vlivu nitridovaného povrchu na adhezi vrstvy z procesu depozice. Tato práce má za cíl částečně objasnit vztah nitridovaného povrchu a vrstvy TiN a pokusit se najít optimální vlastnosti pro adhezi vrstvy.

2. Teorie

Z fázového diagramu **Fe-N** lze vidět, že nitridační vrstva se může sestávat až ze 4 různých fází v závislosti na koncentraci dusíku ve vrstvě, počínaje tuhým roztokem α' -**Fe (N)** s různým obsahem dusíku, nitridy γ' -**Fe₄N**, ϵ -**Fe₂₋₃N**, až po fázi ζ -**Fe₂N**. O vztahu mezi vrstvou TiN a nitridovaným povrchem rozhoduje pouze a výhradně stav povrchu, ne difúzní profil nitridované vrstvy.



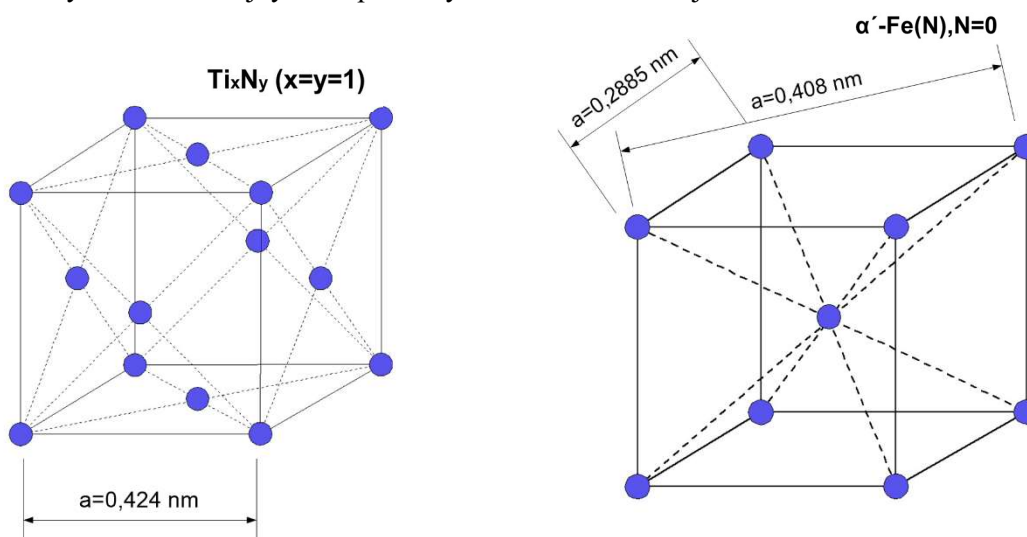
Obr. č. 1 - Fázový diagram Fe-N a teoretický profil koncentrace dusíku v nitridované vrstvě

Z hlediska tvrdosti se jednotlivé fáze chovají následovně:

$$HV(\alpha') > HV(\gamma') > HV(\epsilon) > HV(\zeta) > HV(\alpha) \sim HV(\gamma)$$

Nejvyšší tvrdosti dosahuje tuhý roztok dusíku v železe α , nitridické fáze s vyšší koncentrací dusíku vykazují tvrdost nižší.

Adheze vrstvy TiN na povrchu oceli je realizována pouze prostřednictvím kovalentní vazby mezi jednotlivými atomy. Pokud bychom uvažovali o ideálních podmínkách, pak optimální by byl epitaxní růst vrstvy TiN na mřížce železa. K takové situaci může dojít jen za předpokladu, že mřížkové parametry budou mít stejný nebo podobný rozměr. Z obr. č. 2 je ale



Obr. č. 2 - Krystalická mřížka Ti_xN_y ($x=y=1$) (fcc) a $\alpha'-Fe(N)$, $N=0$ (bcc)

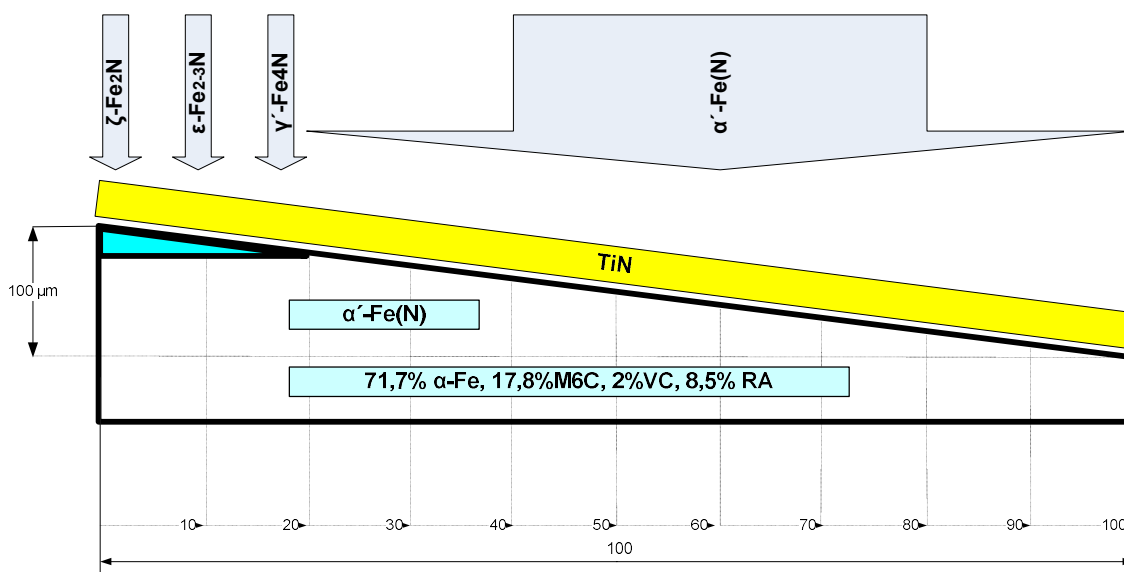
vidět, že základní mřížkové parametry identické nejsou. Varianta epitaxního růstu je tedy málo pravděpodobná, i když existují práce prokazující epitaxní růst vrstvy TiN na karbidech M_6C nebo VC.

3. Experiment

Pro posouzení adhezního chování vrstvy TiN na nitridovaném povrchu byl realizován následující experiment. Na vzorku z materiálu HSS 19830 (1.3343) o délce 100 mm byla provedena plasmová nitridace v atmosféře dis. NH_3 . Procesem nitridace byla vytvořena nitridační vrstva o $\text{NHD} = 0,125 \text{ mm}$ a s povrchovou vrstvou nitridů o tl. 2-3 μm . (Obr.č. 3)

Následně byl na vzorku vybroušen klín v poměru 1:1000, a na takto připravený povrch nanесena vrstva TiN o tl. $3,23 \pm 0,2 \mu\text{m}$ v zařízení Leybold Z700 se dvěma páry planárních magnetronů.

Na vzorku po nitridaci byla provedena kompletní fázová RTG analýza, a proměřena mikrotvrdost v jednotlivých bodech klínu. Po depozici vrstvy TiN byla měřena adheze vrstvy na scratch testu s akustickou emisí.

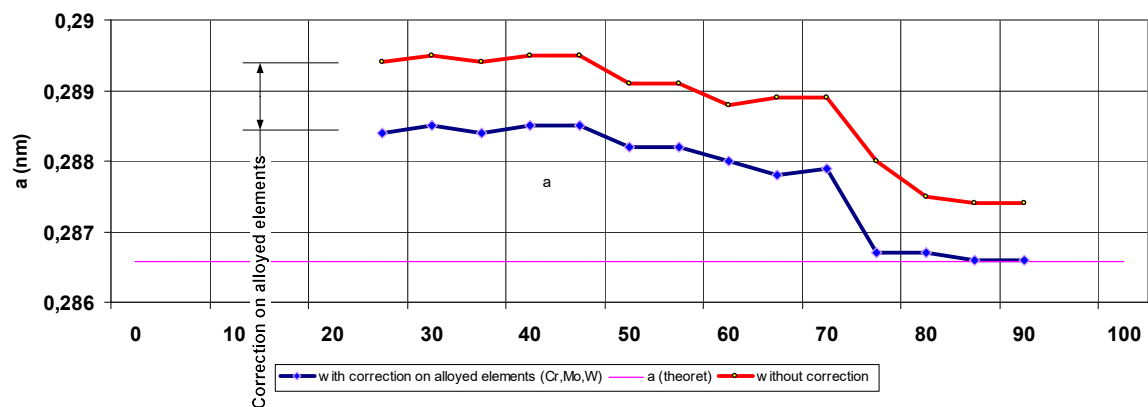


Obr. č. 3 – Schematické znázornění experimentu

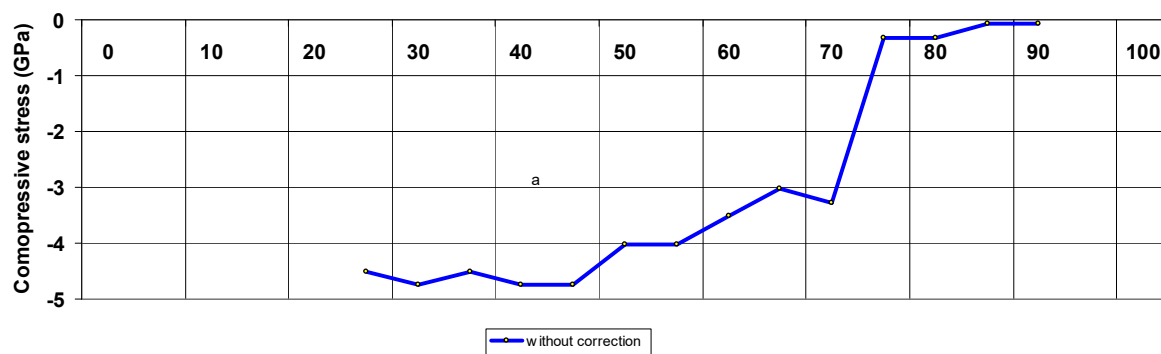
4. Výsledky měření

Pomocí fázové RTG analýzy byly vypočteny mřížkové parametry (Obr.č.4), a z posunu difrakčních čar i makroskopická pnutí (Obr.č. 5). Pro soulad hodnot byla provedena korekce na legující prvky v oceli 1.3343.

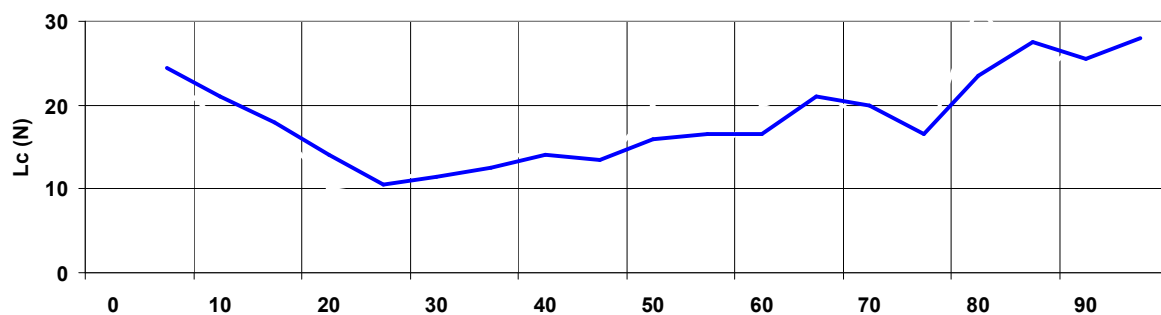
Výsledky měření adheze vrstvy TiN jsou na obr. č. 6., mikrotvrdosti na obr. č. 7 a obsahu dusíku na obr.č. 8.



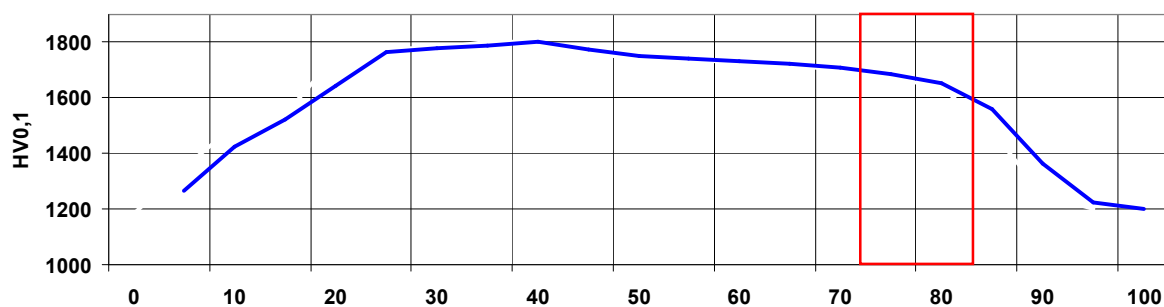
Obr. č. 4 – Velikost mřížkového parametru tuhého roztoku α' -Fe(N), $N=0-5,7$ wt%



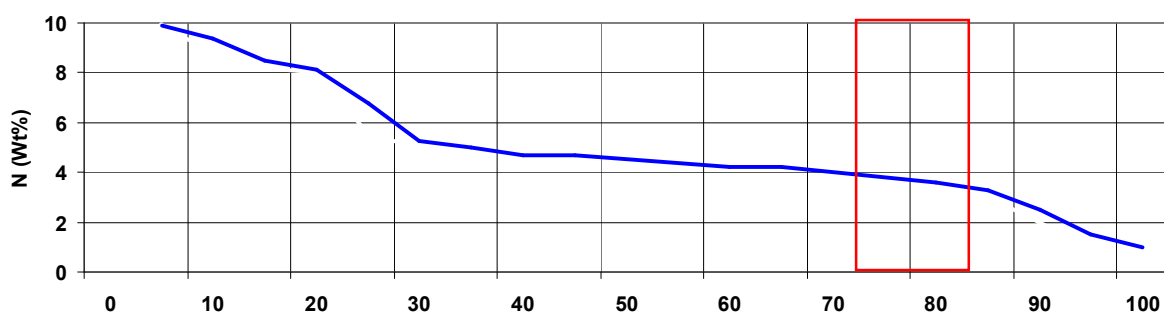
Obr. č. 5 – Přepočtená tlaková pnutí v nitridační vrstvě α' -Fe(N), $N=0-5,7$ wt%



Obr. č. 6 Velikost kritické síly L_c při měření adheze vrstvy TiN



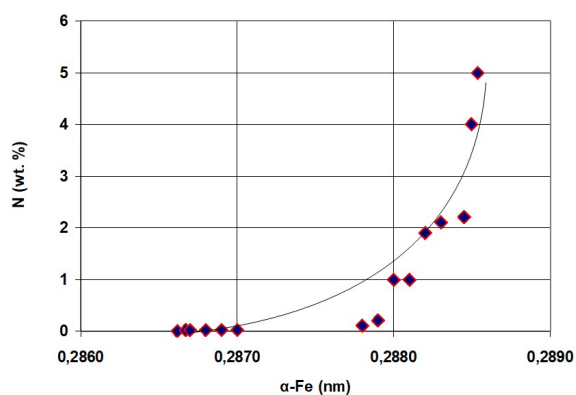
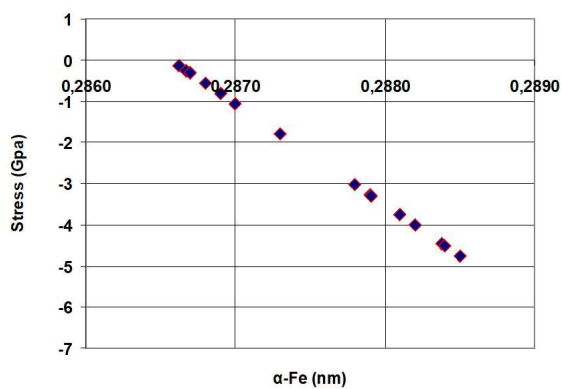
Obr. č. 7 – HV0,1 tvrdost po délce klínu



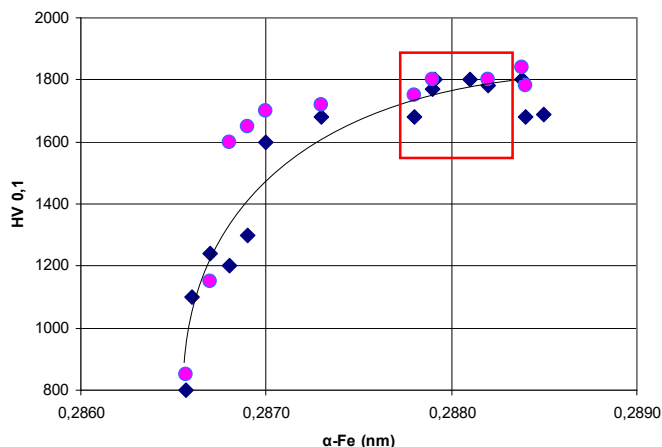
Obr. č. 8 – Obsah dusíku po délce klínu v wt%

5. Diskuze výsledků

Na obr. č. 9 je závislost velikosti tlakového pnutí na mřížkovém parametru a (nm). Tato závislost je lineární a vyjadřuje roztažení mřížky α' -Fe(N) vlivem intersticiálního dusíku. Přiřadíme-li v jednotlivých bodech měření i obsah dusíku, dostáváme závislost velikost mřížkového parametru na obsahu dusíku (Obr.č. 10) a vztah mezi mikrotvrdostí a mřížkovým parametrem (Obr.č. 11)



Obr. č. 9 a 10 – Závislost mezi mřížovým parametrem a velikostí tlakového pnutí, a závislost změny mřížkového parametru na základě obsahu dusíku v tuhém roztoku železa α .



Obr. č. 11 – Závislost mezi $HV_{0,1}$ a mřížkovým parametrem $\alpha\text{'-Fe(N)}$

Z měření adheze je zřejmé, že minimální kritická síla je na rozhraní mezi tuhým roztokem a oblastí, kde se začíná vytvářet vrstva nitridů. S nižším obsahem dusíku adheze roste. Optimální kombinace vlastností je v oblasti, kde mřížkový parametr se pohybuje na hodnotě cca **0,288 nm**, kde obsah dusíku je **3 - 4 wt%**, a mikrotvrdost až **1600/1800 $HV_{0,1}$** . V této oblasti je dosahováno i maximální adheze vrstvy.

6. Závěr

Při praktických aplikacích lze zcela vyloučit oblasti, kde již vzniká jakákoliv vrstva nitridů. I když adheze vrstvy dosahuje relativně dobrých výsledků, samotná nitridovaná vrstva bude mít tendenci ke křehkému chování a tvorbě trhlin.

Vztah mezi vrstvou **TiN** a nitridovaným povrchem oceli HSS je výrazně ovlivněn tlakovým pnutím. Maximální adheze je docilováno tehdy, je-li povrch HSS oceli nasycen dusíkem na úrovni **3 - 4 wt.%** dusíku a kde tlaková pnutí nepřekračují řádově **3 - 4 GPa**. Tuto oblast lze tedy považovat za oblast optimální nitridace tohoto typu oceli pro následné povlakování vrstvami PVD.

Realizace procesu nitridace v této oblasti sycení je velice obtížná. Pokud uvažujeme, že nitridační číslo $a_N \sim p_{N_2}$, pak je nutno nitridovat s $p_{N_2} = \mathbf{3 - 4 Pa}$. U běžných zařízení pro nitridace v plynu je to naprosto nemožné, proto přichází do úvahy pouze procesy nitridace v plasmě. Zařízení, které toto umožňuje, musí být dokonale těsné, neboť již samotná přítomnost zbytkové atmosféry může znamenat překročení uvedené hodnoty. Řízení atmosféry pomocí hmotových průtokoměrů je rovněž podmínkou.