

Paweł Mańkowski¹, Jerzy Robert Sobiecki², Tadeusz Wierzchoń³

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

WPŁYW WYŻARZANIA W NISKOTEMPERATUROWEJ PLAZMIE NA WŁASNOŚCI UŻYTKOWE WARSTW KOMPOZYTOWYCH TYPU WARSTWA AZOTOWANA+Ti(N,C,O)

W pracy przedstawiono nowy sposób kształtowania składu chemicznego i właściwości warstw kompozytowych typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O), polegający na wygrzewaniu jej w plazmie wodorowo-azotowej wyładowania jarzeniowego. Warstwy te zostały wytworzone przy zastosowaniu mieszaniny gazowej złożonej z par tetraizopropoksytitanu, wodoru i azotu w temperaturze 500°C na uniwersalnym stanowisku do obróbek jarzeniowych (rys. 1). W ten sposób w strefie wierzchniej tlenowęgloazotku tytanu zwiększa się zawartość azotu, a zmniejsza zawartość tlenu i węgla, co korzystnie wpływa na chropowatość powierzchni (rys. 2 i 3) i właściwości użytkowe, jak np. odporność na zużycie przez tarcie (rys. 4).

Słowa kluczowe: proces PACVD, wyładowanie jarzeniowe, warstwy kompozytowe, struktura, właściwości

EFFECT OF ANNEALING IN LOW-TEMPERATURE PLASMA ON THE PERFORMANCE PROPERTIES OF THE NITRIDED LAYER+Ti(N,C,O) TYPE COMPOSITE LAYERS

The paper presents a new method of modifying the chemical composition and properties of the composite layers of the nitrated layer+Ti(N,C,O) type. The method consists of annealing the layer in a glow discharge generated by hydrogen-nitrogen plasma. The layers were produced in a universal apparatus designed for glow discharge treatments (Fig. 1), using a gaseous mixture composed of the tetraisopropoxytitanium vapours, hydrogen and nitrogen. The process was conducted at a temperature of 500°C. The final annealing does not affect the thickness of the Ti(N,C,O) but it influences on the chemical composition of the coating. It increases the nitrogen content in the near-surface titanium oxycarbonitride layer, whereas the oxygen and carbon contents decrease, this also reduces the roughness of the surface (Figs 2 and 3), and improves the performance properties, such as the frictional wear resistance (Fig. 4). The action of hydrogen is responsible for the changes in the chemical composition especially in the decreasing the oxygen and carbon content. The scheme of the formation of the composite layer nitrated+Ti(N,C,O) type subjected to the final annealing in the hydrogen and nitrogen atmosphere is proposed (Fig. 6).

Key words: PACVD process, glow discharge, composite layers, structure, properties

WSTĘP

Techniki inżynierii powierzchni stwarzają szerokie możliwości wytwarzania wyrobów o żądanych właściwościach na bazie istniejących materiałów, przystosowując je do wymagań eksploatacyjnych, co stanowi ich istotną zaletę z ekonomicznego punktu widzenia.

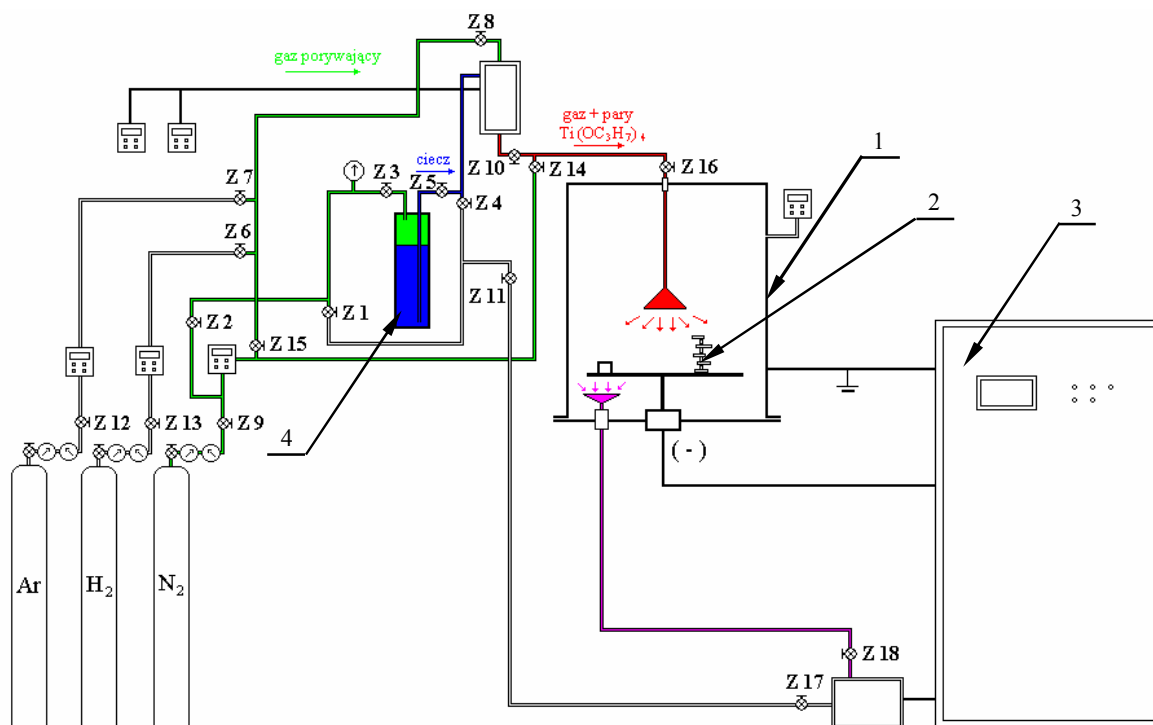
Stąd też rozwój metod inżynierii powierzchni w ostatnich latach jest bardzo dynamiczny. Za sprawą inżynierii powierzchni nastąpił istotny postęp w wytwarzaniu nowej generacji narzędzi, biomateriałów, elementów urządzeń energetycznych pracujących w ekstremalnych warunkach, elementów silników lotniczych i samochodowych, a także materiałów stosowanych w przemyśle kosmicznym. Coraz większą rolę odgrywają w procesach obróbek powierzchniowych metody wykorzystujące aktywność elektryczną środowiska gazowego, m.in. procesy PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition), RFCVD (Radio Frequency CVD), MWCVD (Microwave CVD), PDT (Plasma Diffusion Treatments - szczególnie proces azotowania jarzenio-

wego), pozwalające na uzyskiwanie nowych materiałów antyściernych i antykorozyjnych [1, 2].

Ogólną tendencją staje się dążenie do obniżenia temperatury procesów wytwarzania warstw powierzchniowych, co w metodach CVD, tj. chemicznego osadzenia warstw powierzchniowych z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznych, prowadzących do utworzenia nowej fazy stałej o ściśle określonym składzie chemicznym i mikrostrukturze, możliwe jest poprzez wprowadzenie prekursorów reakcji chemicznych w postaci par związków metaloorganicznych i organicznych pierwiastków tworzących warstwę [2-4].

W artykule przedstawiono badania nad wytwarzaniem warstw kompozytowych typu dyfuzyjna warstwa azotowana z powierzchniową powłoką tlenowęgloazotku tytanu-Ti(N,C,O), poprzez połączenie w jednej operacji technologicznej metod azotowania jarzeniowego w atmosferze reaktywnej N₂+H₂ i procesu PACVD

¹ mgr inż., ² dr inż., ³ prof. dr hab. inż.



Rys. 1. Schemat urządzenia do realizacji procesów PACVD z zastosowaniem dozownika ciekłych związków organicznych i metaloorganicznych: 1 - komora robocza (anoda) ogrzewana oporowo, 2 - stolik z próbkami (katoda), 3 - zasilacz napięciowy, 4 - zbiornik ze związkiem organicznym

Fig. 1. Schematic representation of the apparatus for conducting PACVD processes, equipped with a feeder for dosing liquid organic and metalloorganic compounds: 1 - reaction chamber (anode), resistance heated, 2 - sample holding table (cathode), 3 - voltage supply unit, 4 - organic compound container

w atmosferze par $Ti(OC_3H_7)_4 + H_2 + N_2$ oraz modyfikacji składu chemicznego wytworzonej powłoki $Ti(N,C,O)$ i jej topografii poprzez wygrzewanie w niskotemperaturowej plazmie wodorowo-azotowej, wodorowej czy azotowej w aspekcie optymalizacji ich własności użytkowych.

METODYKA BADAŃ

Warstwy kompozytowe typu warstwa azotowana + $Ti(N,C,O)$ poddano wygrzewaniu w plazmie wodorowej, azotowej i wodorowo-azotowej w czasie 1 h bezpośrednio po procesie PACVD. Na rysunku 1 przedstawiono schemat stanowiska, na którym wytwarzano warstwy kompozytowe. Materiałem podłoża była stal 33H3MF o składzie chemicznym: 0,33% C, 0,4% Mn, 0,17% Si, 2,4% Cr, 0,37% Mo, 0,2% Ni i żelazo Armco. Warstwy kompozytowe otrzymywano, stosując jednostopniowe procesy, tj. bezpośrednio po azotowaniu jarzeniowym realizowano proces PACVD poprzez wprowadzenie do komory roboczej par $Ti(OC_3H_7)_4$ w mieszaninie z azotem i wodorem. Na rysunku 2 przedstawiono mikrostruktury wytwarzanych warstw i morfologię ich powierzchni.

Warstwy te poddano analizie rentgenowskiej, określając ich skład fazowy (dyfraktometr rentgenowski Philips PW 1810, promieniowanie $CoK\alpha$) oraz zbadano rozkład pierwiastków tworzących powłokę metodą

GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy). Badano również topografię powierzchni na profilometrze skanującym Form Talysurf Series 2, odporność na zużycie przez tarcie metodą „trzy wałeczki + stożek” [5].

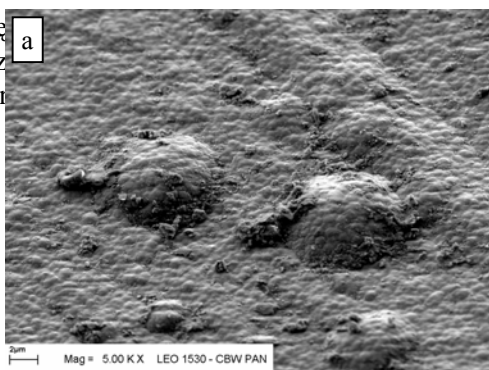
WYNIKI BADAŃ

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono przykładowo topografię powierzchni i mikrostruktury warstw kompozytowych typu warstwa azotowana + $Ti(N,C,O)$ wytworzonych na modelowym materiale - żelazie Armco i stali 33H3MF.

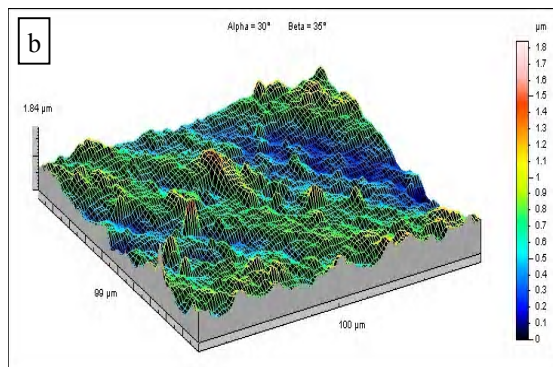
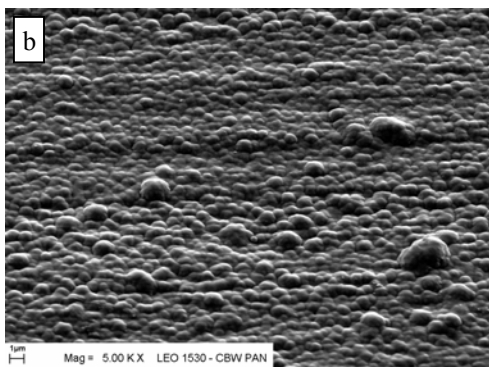
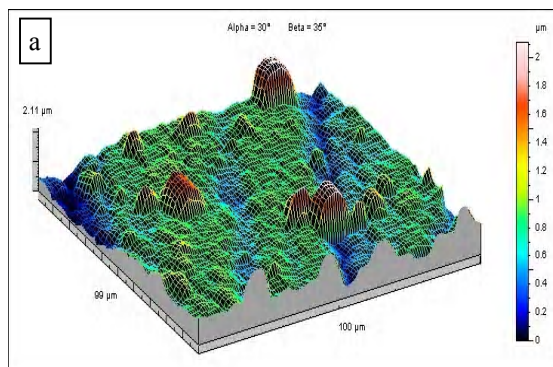
Końcowe wygrzewanie nie wpływa na grubość powstałej powłoki, ale podwyższa jej mikrotwardość i obniża chropowatość powierzchni. Obróbka ta wpływa na zmiany składu chemicznego wytworzonej powłoki $Ti(N,C,O)$. Badania składu chemicznego powłok wygrzewanych w plazmie azotowej wykazały, że zawartość azotu w powłoce zwiększa się z 30 do około 37% at., wygrzewanie zaś w atmosferze wodoru obniża zawartość tlenu z około 20 do 12% at. oraz węgla z 13 do około 8% at. Zastosowanie z kolei plazmy wodorowo-azotowej powoduje jednocześnie zmniejszenie zawartości tlenu do 8% at., węgla do 7% at. oraz podwyższenie zawartości azotu do 40% at.

Należy więc podkreślić, że oddziaływanie aktywnych cząstek tworzących się w plazmie wodorowej, takich jak jony wodoru H^* czy też atomy wodoru i rodniki NH z

tlenowe
nu oraz
literatur

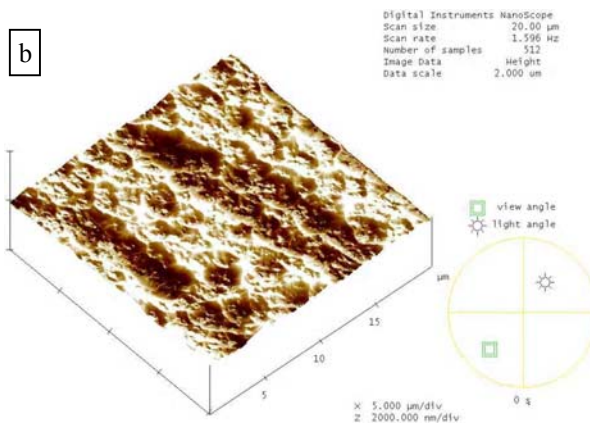
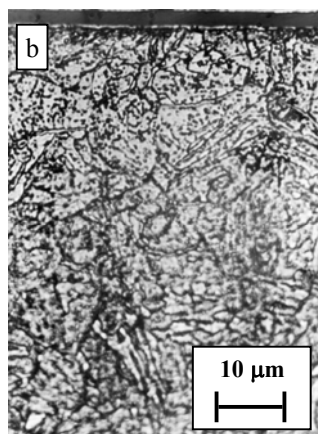
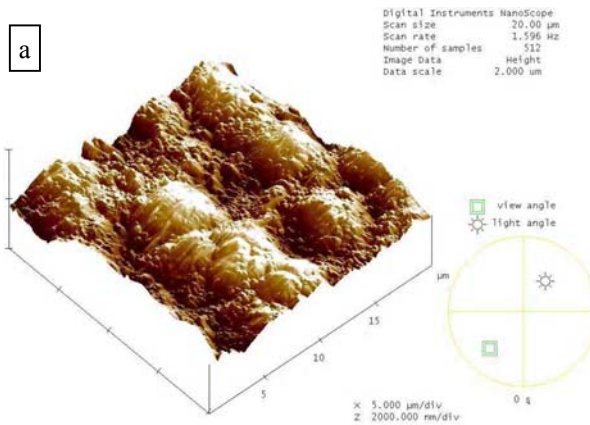
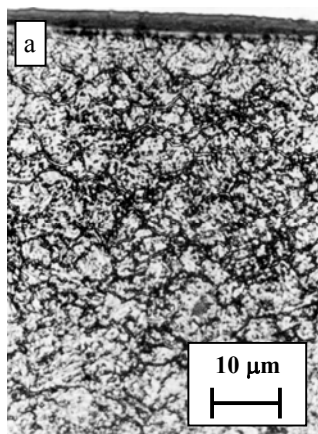


tle-
dane
rowej



Rys. 2. Topografia powierzchni warstw kompozytowych typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) wytworzona na żelazie Armco bez wygrzewania (a) i z końcowym wygrzewaniem w plazmie wodorowo-azotowej (b)

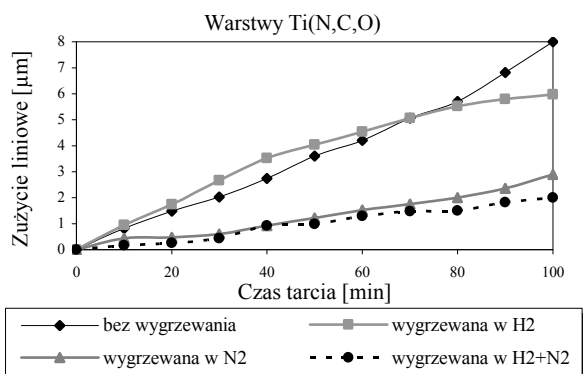
Fig. 2. Surface topography of the composite layers of the nitrided layer+Ti(N,C,O) type produced on model Armco iron: (a) without final annealing, (b) annealed in hydrogen-nitrogen plasma during the final stage of the process



Rys. 3. Mikrostruktura warstw kompozytowych typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) na stali 33H3MF bez wygrzewania, mikrotwardość 1720 HV 0,02 (a) i po wygrzewaniu w plazmie azotowo-wodorowej - 1890 HV 0,02 (b)

Fig. 3. Microstructure of the composite layers of the nitride layer+Ti(N,C,O) type produced on 33H3MF steel: (a) without final annealing, microhardness - 1720 HV 0.02, (b) after final annealing in hydrogen-nitrogen plasma, microhardness - 1890 HV 0.02

z powierzchnią ciała stałego zachodzi już w temperaturze pokojowej, oczyszczając ją z tlenków i zanieczyszczeń węglowych [6, 7]. Aktywne cząstki wodoru mogą powodować odwęglania stali podczas procesu azotowania jarzeniowego [8, 9].



Rys. 4. Zużycie liniowe warstw kompozytowych typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) na stali 33H3MF bez i po wygrzewaniu jarzeniowym w różnych atmosferach w funkcji czasu tarcia przy nacisku jednostkowym 400 MPa

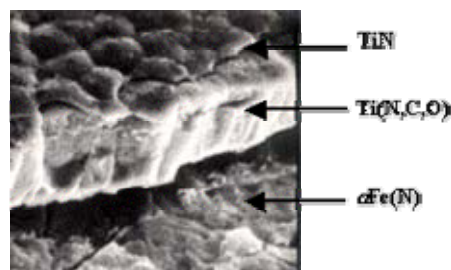
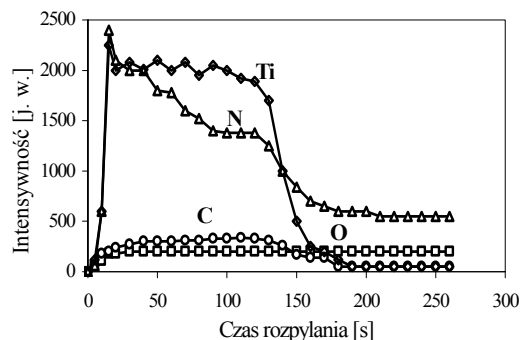
Fig. 4. Linear wear versus friction time under a unit load of 400 MPa, measured in the nitrated+Ti(N,C,O) type composite layers of the nitrided+Ti(N,C,O) type without final annealing and subjected to final annealing in various atmospheres

Twardość tych warstw w wyniku wygrzewania w mieszaninie wodorowo-azotowej wyładowania jarzeniowego wzrosła z 1750 HV 0,02 do 1890 HV 0,02 dla żelaza Armco. Zmieniają się również parametry stereologiczne - średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości Sa zmienia się z 0,0901 μm dla warstwy kompozytowej niewygrzewanej do wartości 0,0795 μm dla warstwy wygrzewanej w plazmie wodorowo-azoto-

wej. Efektem tego oddziaływania jest istotny wzrost odporności na zużycie przez tarcie (rys. 4).

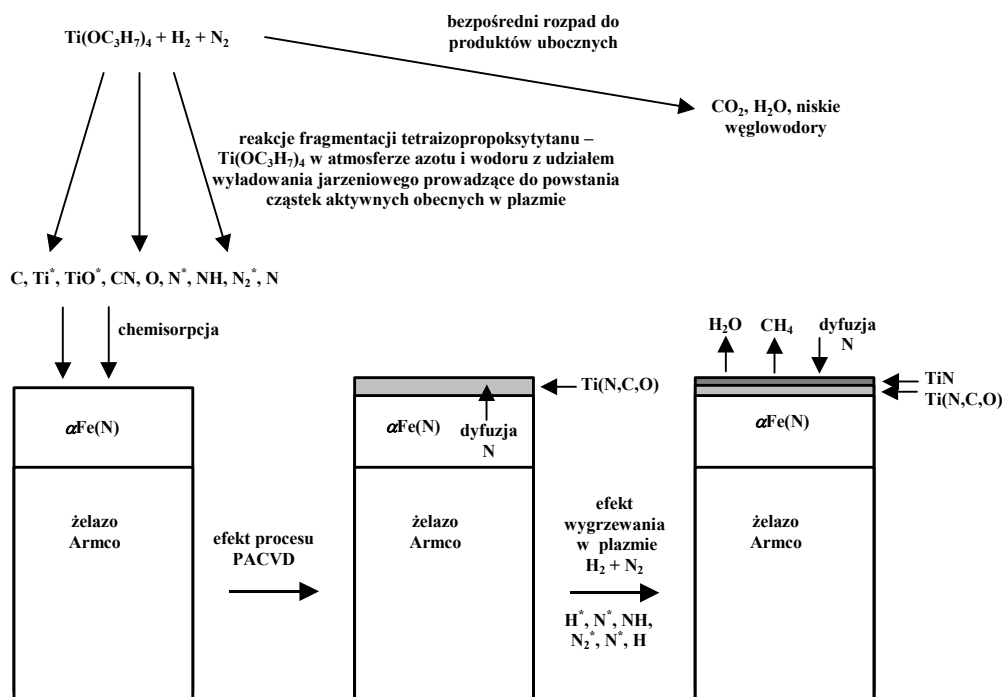
Należy zaznaczyć, że przy wygrzewaniu przez około 2,5 h w plazmie wodorowo-azotowej w strefie zewnętrznej tworzy się warstewka TiN (rys. 5).

Na rysunku 6 przedstawiono model tworzenia się warstwy kompozytowej zgodnie z opracowanym sposobem ich wytwarzania.



Rys. 5. Rozkład pierwiastków i morfologia przełomu warstwy kompozytowej typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) po 2,5 h wygrzewaniu w plazmie wodorowo-azotowej

Fig. 5. Chemical composition and the surface morphology of a Ti(N,C,O) type coating on Armco iron subjected to final annealing in N₂+H₂ plasma for 2.5 h



Rys. 6. Model tworzenia się warstwy kompozytowej typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) poddanej końcowemu plazmowemu wygrzewaniu w atmosferze wodoru i azotu

Fig. 6. The scheme of the composite layer nitrated+Ti(N,C,O) type formation subjected to the final plasma annealing in the hydrogen and nitrogen atmosphere

WNIOSKI

Poprzez wygrzewanie w niskotemperaturowej plazmie powłoki tlenowęglodiotku tytanu w różnych atmosferach gazowych można kształtować ich własności użytkowe, takie jak: mikrotwardość, odporność na zużycie przez tarcie, odporność korozyjną. Jest to związane ze zmianą ich topografii powierzchni i składu chemicznego wytworzonych powłok w strefie wierzchniej warstwy kompozytowej.

Przeprowadzone badania struktury i właściwości warstw kompozytowych wytworzonych na żelazie Armco i stali 33H3MF wykazały, że tworzące się warstwy typu warstwa azotowana+Ti(N,C,O) mają dyfuzyjny charakter i charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie przez tarcie.

LITERATURA

- [1] Rie K.T., Recent advances in plasma diffusion processes, *Surface and Coatings Technology* 1999, 1-3, 12, 56-61.
- [2] Burakowski T., Wierzchoń T., *Surface Engineering of Metals*, CRC Press LLC, Boca Raton, New York, London 1999.
- [3] Postępy nauki o materiałach inżynierii materiałowej, praca zbiorowa T. Wierzchoń, *Współczesna inżynieria powierzchni*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2002, 287-306.
- [4] Hoppe S., Elwart J., *Möglichkeiten der Kombination des Plasmanitrierens mit Oberflächentechnologien*, *Elektrowärme International* 1995, 53, B4, B229-235.
- [5] Polska Norma PN-83/H-04302, (1983).
- [6] Mozetic M., Discharge cleaning with hydrogen plasma, *Vacuum* 2001, 61, 367-371.
- [7] Crosseley A., Sofield C.J., Sugden S., Clampit R., Bradley C., In-situ low temperature cleaning of silicon surfaces using hydrogen atoms, *Vacuum* 1995, 46, 7 667-672.
- [8] Sharda T., Misra D.S., Avasthi D.K., Mehta G.K., Dissociation kinetics of molecular hydrogen in a microwave plasma and its influence on the hydrogen content in diamond films, *Solid State Communications* 1996, 98, 10, 879-883.
- [9] Egert P., Maliska A.M., Silva H.R.T., Speller C.V., Decarburization during plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology* 1999, 221, 33-38.

Recenzent
Henryk Morawiec