

ANALÝZA NITROOXIDICKEJ VRSTVY HLBOKOŤAŽNÝCH PLECHOV S VYUŽITÍM TEM A RTG

ANALYSIS OF NITROOXIDATION LAYER OF DEEP - DRAWING SHEET METALS WITH USING TEM AND X - RAYS

Autori: ¹Ing. Roman Lazar, ²Ing. Mária Dománková, PhD., ¹Doc.Ing. Peter Kotras, CSc.

Pracovisko: ¹Katedra tvárnenia, Materiálovotechnologická fakulta STU

²Katedra materiálového inžinierstva, Materiálovotechnologická fakulta STU

Adresa: Bottova 23, 917 24 Trnava, SR

Tel.: 00421 335521105 **E-mail:** rola@pobox.sk

Abstract

Neustále zvyšovanie nárokov na technické materiály vedie k inovácii technológii v oblasti povrchových úprav, ktoré dodávajú konštrukčným materiálom kvalitatívne nové vlastnosti. Preto modifikácia povrchových vrstiev konštrukčných materiálov patrí v súčasnosti k výrazne sa rozvíjajúcej oblasti materiálového výskumu. Príspevok sa zaoberá analýzou zmien mikroštruktúry hlbokoťažných plechov po aplikácii procesu nitrooxidácie vo zvrátenej (fluidnej) vrstve. Po procese nitrooxidácie bola identifikovaná tenká súvislá oxidická vrstva Fe_2O_3 a Fe_3O_4 , vrstva ε - fázy ($Fe_{2-3}N$) a vo feritickej matici boli vylúčené nitrídy γ' - Fe_4N a α'' - $Fe_{16}N_2$.

Increased demands in properties of engineering materials lead to innovation in the field of surface treatment technologies. Application of surface treatment to these materials allows them to achieve qualitatively new properties. Nowadays the modification of surface layers in engineering materials belongs to the markedly developing field of materials engineering. This paper deals with analysis of microstructure changes of deep - drawing sheet metals after nitrooxidation process in fluidised layer. Thin continuous layer of Fe_2O_3 and Fe_3O_4 oxide and ε - phase ($Fe_{2-3}N$) were identified on the surface after nitrooxidation process. The nitrides γ' - Fe_4N and α'' - $Fe_{16}N_2$ were identified in the feritic matrix.

Key words

nitrooxidácia, hlbokoťažnosť, vrstva zložená, zóna difúzna

nitrooxidation, deep-drawing property, compound layer, diffusion zone

Úvod

Tenké oceľové plechy s rôznymi typmi povrchových úprav nachádzajú v priemyselne vyspelých krajinách stále širšie uplatnenie pre svoje úžitkové vlastnosti v porovnaní s čistými

ocel'ovými plechmi. V niektorých odvetviach sa ich aplikácia stala nevyhnutná pre udržanie výrobkov na konkurencieschopnej úrovni (napr. automobilový priemysel, biela technika, špeciálna technika). V súčasnosti sa inovujú metódy chemicko-tepelného spracovania nasycovaním povrchov konštrukčných materiálov s rôznou kombináciou intersticiálnych prvkov s cieľom zlepšiť ich mechanické, tribologické a korózne vlastnosti a popritom získať estetický vzhľad materiálu [1, 2]. Do tejto skupiny sa zaraďujú aj procesy, ktoré slúžia na depozíciu dusíkových vrstiev, resp. implantáciu dusíka. Je známych niekoľko metód, ktoré slúžia na implantáciu dusíka do povrchových vrstiev, ako napr. plazmová implantácia, naprašovanie za asistencie iónového lúča, ktoré patria k najmodernejším, ale súčasne aj finančne k najnáročnejším [3]. Z toho dôvodu výskum nie je zameraný len na nové metódy modifikácie povrchových vrstiev, ale aj na inováciu už známych procesov chemicko-tepelného spracovania.

Medzi takéto modifikované metódy chemicko-tepelného spracovania patrí aj *nitrooxidácia vo zvírenej (fluidnej) vrstve*, ktorá v základe pozostáva z procesu nitridácie, po ktorom nasleduje ešte oxidácia povrchu. Proces nitridácie a následnej oxidácie konštrukčných ocelí je už pomerne známy – nemecká firma Degussa vypracovala tento postup ako proces TENIFER QPQ s aplikáciou v dusičnanových soliach [4]. Aplikácia takéhoto procesu s využitím fluidnej techniky je u nás už menej známa a je ekologicky menej náročná ako spojenie dusičnanových solí s kyanidmi podľa uvedeného procesu [1].

Nitrooxidácia

Ide o nekonvenčnú technológiu chemicko-tepelného spracovania, vyvinutú v súvislosti s fluidnou technikou. Pri nitrooxidácii sa najskôr v nitridačnom prostredí vytvára na povrchu difúzna vrstva obsahujúca dusík, kedy na povrchu vzniká ε - fáza s určitým stupňom pórovitosti. Pri tomto procese nasleduje po nitridácii ešte oxidácia v atmosfére vodnej pary (alebo v plazme) pri teplote nitridácie za výrazne vysokého účinku kyslíka, ktorý zabezpečí uchovanie pórov v povrchovej vrstve, ktoré sa potom vyplavujú za tepla kvapalinou zabezpečujúcou odolnosť proti korózii na úrovni antikoročných ocelí i v tropických podmienkach, i v prostrediach solí, pretože vzniknutá vrstva je už oxidicky neutrálna. Nitrooxidácia má pozitívny vplyv nielen na koróznou odolnosť materiálov, ale aj na odolnosť proti opotrebovaniu, na zvyšovanie mechanických vlastností materiálov pri zachovaní ich tvárniacich vlastností. Umožňuje pre nelegované nízkouhlíkové ocele pri zachovaní ich tvárnosti, získanie pevnosti v kombinácii s koróznou odolnosťou, ktorú možno dosiahnuť len použitím drahších legovaných materiálov s obmedzenou tvárnosťou. Ďalšie výhody nitrooxidácie sú v jednoduchosti a čistote procesu (nedochádza k produkcii nepotrebného odpadu a škodlivých výparov) [1, 5].

Výber a metodika experimentov

Na nízkouhlíkovom nelegovanom ocel'ovom plechu 11 321. 21 (DC 01 EN 10130-91), hrúbky $s = 2$ mm bol aplikovaný proces nitrooxidácie vo fluidnom pecnom zariadení FP 900/300, kde ako fluidne prostredie bol použitý Al_2O_3 zrnitosti $120 \mu m$. Požiadavky na chemické zloženie sú uvedené v tab. 1 podľa STN 41 1321. Pri nitridácii vznos fluidného prostredia zabezpečoval plynný NH_3 . Pri oxidácii sa fluidné prostredie dostávalo do vznosu pomocou pary destilovanej vody, ktorá sa privádzala do pecného priestoru.

Najvýhodnejší režim z hľadiska vplyvu nitrooxidácie na zmenu vlastností daného materiálu je režim: *nitridácia - 580 °C / 120 min., oxidácia - 580 °C / 5min., ochladzovacie prostredie - vzduch* [6].

CHEMICKÉ ZLOŽENIE EXPERIMENTÁLNEHO MATERIÁLU

Tabuľka 1

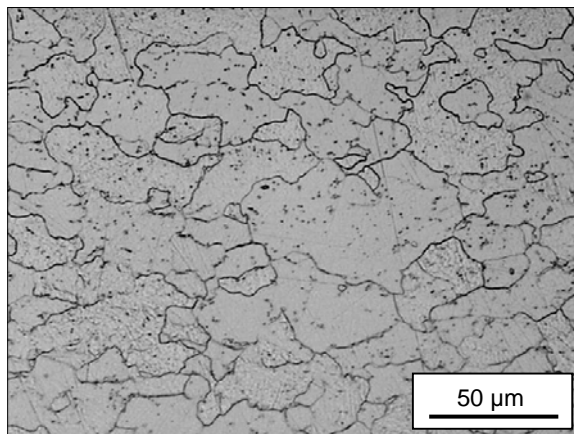
Označenie STN	C [max %]	Mn [max %]	P [max %]	S [max %]	Si [max %]	Al [min %]
11 321	0,10	0,45	0,030	0,030	-	-

Na základnú mikroštruktúrnú analýzu povrchových vrstiev bola aplikovaná *svetelná mikroskopia* (SM) na metalograficky pripravených priečných rezoch vzoriek. Nakoľko nám však SM nemohla poskytnúť informácie o fázovom zložení analyzovaných vzoriek, využili sme na identifikáciu fáz, ktoré sa vylúčili v procese nitrooxidácie elektrónovú difrakciu v TEM (*transmisná elektrónová mikroskopia*) na tenkých kovových fóliách, pripravených metódou elektrolytického stenčovania v zariadení TENOPUL v roztoku: 5% HClO₄ a 95% CH₃COOH s teplotou ~ 13 °C, pracovné napätie 80 V a max. prúd 1,2 A.

Fázová analýza vzoriek bola rozšírená o kvalitatívnu *röntgenovú difrakčnú analýzu* z povrchu vzorky (do hĺbky 10 až 15 µm). Aplikovali sme parafokusačnú Braggovu - Brentanovu metódu s priamou registráciou difrakčného záznamu.

Výsledky a diskusia

Mikroštruktúru analyzovaného materiálu 11 321. 21 v základnom stave, t.j. pred procesom nitrooxidácie dokumentuje obr. 1. Tvorená je polyedrickým feritom a terciálnym cementitom vylúčeným po hraniciach feritických zŕn.

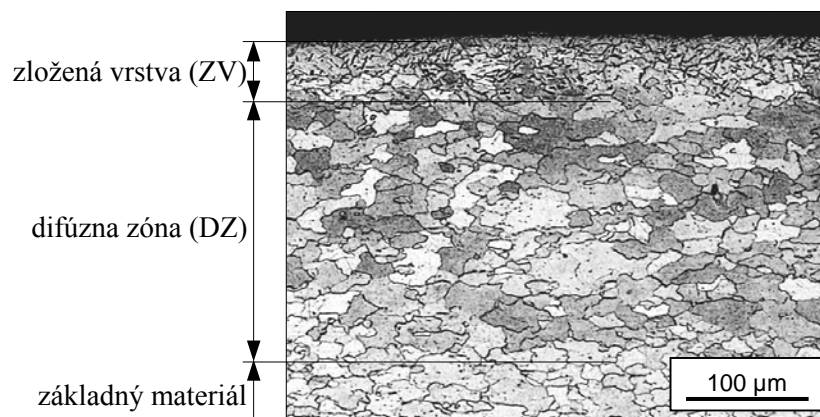


Obr. 1. Mikroštruktúra hlbokoľožného plechu 11 321. 21 v základnom stave (SM)

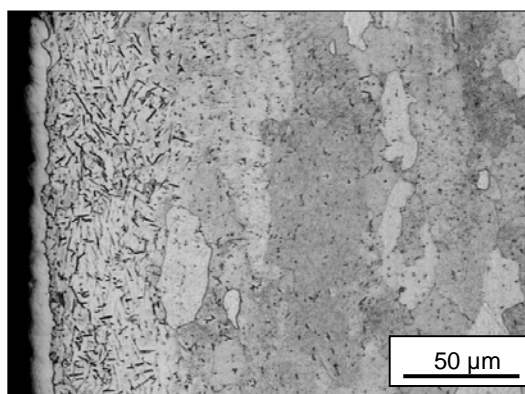
Obr. 2 dokumentuje mikroštruktúru vzorky z experimentálneho materiálu 11 321. 21 po procese nitrooxidácie. Hrúbka vrstvy, ktorá bola ovplyvnená procesom nitrooxidácie, sa pohybuje okolo 300 µm. Nitrooxidickú vrstvu je možné rozdeliť na dve základné časti - „zložená vrstva“ (ZV), hrúbky ~ 70 µm a „difúzna zóna“ (DZ), hrúbky ~ 200 µm.

Obr. 3 charakterizuje detail ZV, na ktorom je možné identifikovať súvislú svetlú vrstvu hrúbky $\sim 10 \mu\text{m}$, ktorá bola identifikovaná ako ε - fáza (Fe_{2-3}N). Na ε - fázu nadväzuje vrstva, ktorej mikroštruktúra je tvorená feritickou matricou s vylúčenými masívnymi nitridmi Fe_4N (γ' - fáza) ihlicovitého tvaru. Jej hrúbka sa pohybovala v intervale 50 až 60 μm . Pozorovaním v TEM bolo zistené, že nitridy γ' - Fe_4N sa vylučovali aj vo forme jemných diskovitých častíc (obr. 4).

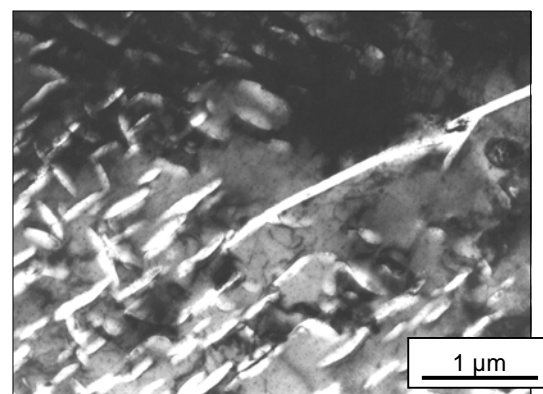
Detailné informácie o mikroštruktúre DZ pomocou svetelnej mikroskopie nebolo možné získať, pretože predpokladané precipitáty boli už pod rozlišovacou schopnosťou svetelného mikroskopu. Informácie o jej zložení boli získané pomocou difrakčných spektier z elektrónovej difrakcie, ktorých riešením sa zistilo, že sa jedná o tetragonálne nitridy α'' - Fe_{16}N_2 diskovitého tvaru (obr. 5).



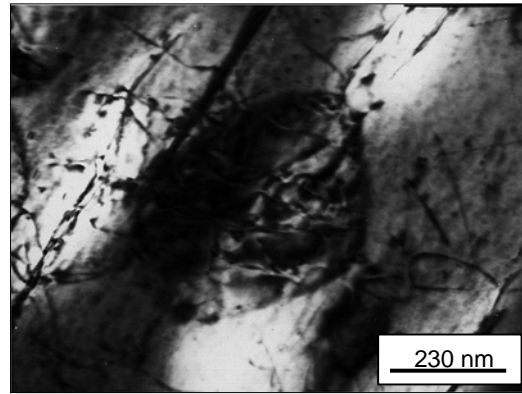
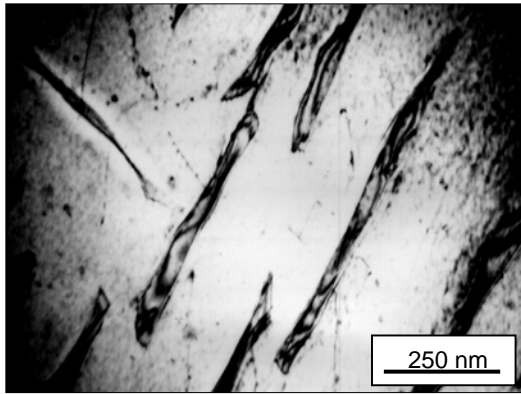
Obr. 2. Mikroštruktúra materiálu 11 321. 21 po procese nitrooxidácie s vyznačenými charakteristickými oblasťami



Obr. 3. Mikroštruktúra ZV nitrooxidickej vrstvy so súvislou vrstvou ε - fázy (SM)

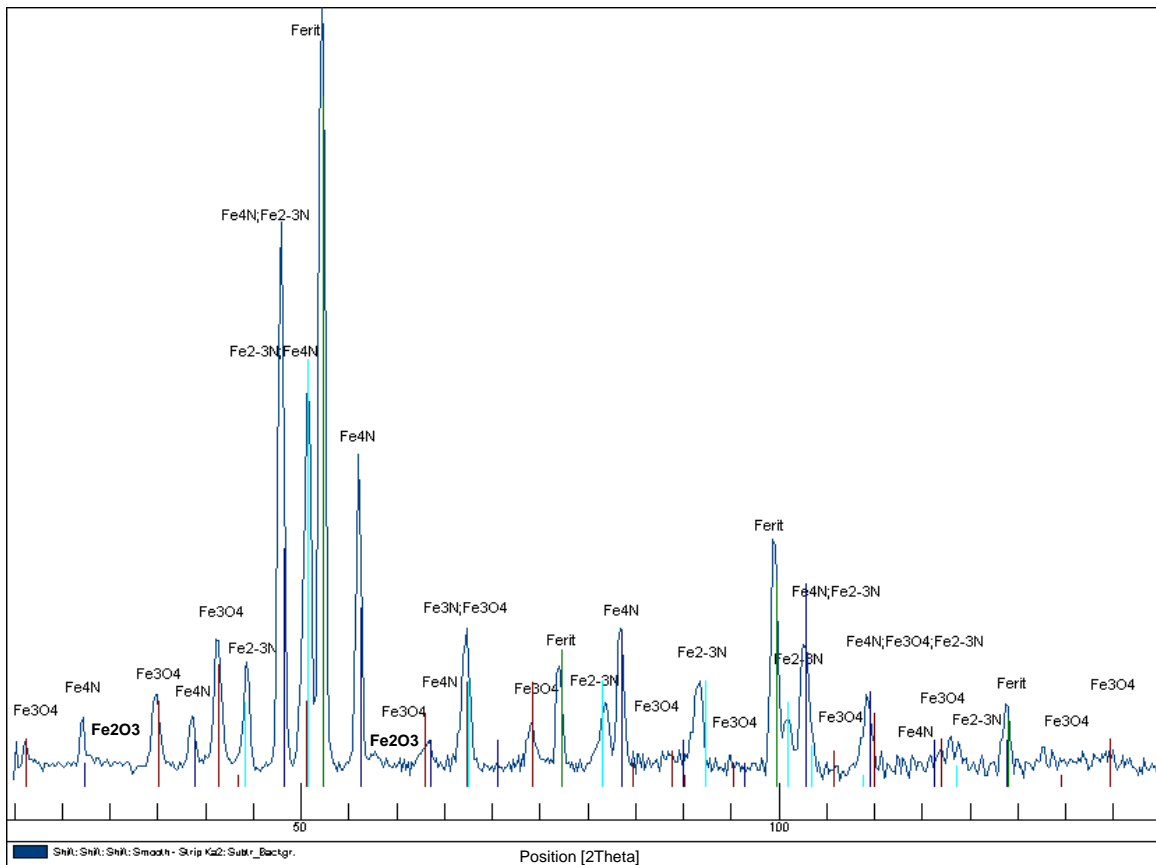


Obr. 4. Dva morfológické typy nitridu γ' - Fe_4N pozorované v TEM



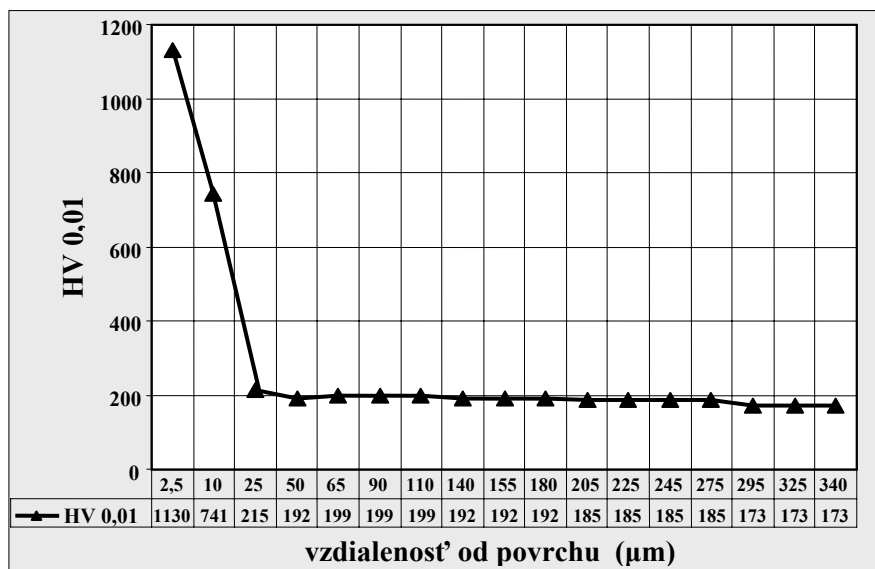
Obr. 5. Detail vylúčených tetragonálnych nitridov α' - $Fe_{16}N_2$ v DZ nitrooxidickej vrstvy pozorovaný v TEM - diskovitý tvar

Vzhľadom na to, že pozorovaním pomocou SM a TEM nebolo možné získať informácie o fázovom zložení oxidickej vrstvy, ktorej hrúbka sa pohybovala ~ 3 až 5 μm a na doplnenie informácií o fázovom zložení ZV a DZ nitrooxidickej vrstvy, ktoré bolo zistené pomocou TEM, bola materiálová analýza rozšírená o kvalitatívnu röntgenovú difrakčnú analýzu. Röntgenové difrakčné spektrum z povrchovej vrstvy vzorky z materiálu 11 321. 21 po nitrooxidácii je na obr. 6. Pomocou analýzy nitrooxidickej vrstvy bola zistená prítomnosť nasledovných fáz: Fe_2O_3 (hematit), Fe_3O_4 (magnetit), ϵ - $Fe_{2-3}N$, γ' - Fe_4N a feritickej matrice.



Obr. 6. Röntgenové difrakčné spektrum analyzovaného povrchu vzorky z materiálu 11 321. 21 po nitrooxidácii

Štúdia bolo zameraná aj na analýzu zmeny mikrotvrdości HV 0,01 pozdĺž celej ovplyvnenej vrstvy vzorky po nitrooxidácii (smerom od nitrooxidáciou upraveného povrchu k jadrú, ktoré tvorí základný materiál). Zmenu mikrotvrdości charakterizuje obr. 7, z ktorého vyplýva, že mikrotvrdość feritickej matrice (jadra) v základnom stave, t.j. bez ovplyvnenia nitrooxidáciou HV 0,01 = 173 a mikrotvrdość povrchovej vrstvy, ktorú tvorí ϵ - fáza (Fe_{2-3}N) HV 0,01 = 1130.



Obr. 7. Priebeh mikrotvrdości HV 0,01 analyzovanej nitrooxidickej

Záver

Cieľom materiálovej analýzy bolo zistiť vplyv nitrooxidácie na zmeny mikroštruktúry nízkouhlíkového hlbokotážneho plechu 11 321.21. Na základe analýz, ktoré boli vykonané na vzorkách sa zistilo:

- ♦ Po procese nitrooxidácie bola zistená výrazná zmena pôvodnej mikroštruktúry vzoriek do hĺbky $\sim 300 \mu\text{m}$.
- ♦ Ovplynená vrstva bola rozdelená na dve základné časti - **zložená vrstva (ZV)** hrúbky $\sim 70 \mu\text{m}$, ktorú tvorila veľmi tenká súvislá oxidická vrstva Fe_3O_4 a Fe_2O_3 hrúbky ~ 3 až $5 \mu\text{m}$, na ktorú nadväzovala súvislá vrstva ϵ - fázy (Fe_{2-3}N) hrúbky $\sim 10 \mu\text{m}$. Na ϵ -fázu nadväzovala vrstva, ktorej mikroštruktúra bola tvorená feritickou maticou s vylúčenými masívnymi nitridmi γ' - Fe_4N ihlicovitého tvaru. Jej hrúbka bola v intervale 50 až $60 \mu\text{m}$. Ďalšou časťou ovplyvnenej vrstvy hlbokotážneho plechu bola **difúzna zóna (DZ)** hrúbky $\sim 200 \mu\text{m}$, ktorú tvorila feritická matica s vylúčenými jemnými nitridmi α'' - Fe_{16}N_2 diskovitého tvaru.
- ♦ Výsledky fázového zloženia získaného pomocou TEM boli potvrdené aj kvalitatívnou röntgenovou difrakčnou analýzou.
- ♦ Zvýšenie mikrotvrdości povrchovej vrstvy o 653 %.

Zoznam bibliografických odkazov:

- [1] SÁDECKÝ, L. *Zlepšení povrchových vlastností automobilových díelov*. In *Strojárstvo*, 2002, roč. VI, č. 7, s. 25 – 26.
- [2] QIANG, H. Y., GE, R. S., XUE, J. Q. Microstructure and tribological properties of complex nitrocarburised steel. In *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, s. 180 - 185.
- [3] LIU, A. M.; COHEN, M. L. *Physical Review B.*, 1990, Vol. 41, 15, s. 10 727.
- [4] www.kaliaren.sk/novinky/tenifer_qpq
- [5] HIRSCHNER, R. *Štruktúra a vlastnosti povrchu ocele po nitro-oxidácii vo zvírenej vrstve*. Doktorandská dizertačná práca. Žilina, 1996.
- [6] LAZAR, R. *Vplyv nitrooxidácie na mechanické vlastnosti a hĺbokoťažnosť nízkolegovaných hĺbokoťažných plechov*. Diplomová práca. Trnava: Mf STU, 2001.