

Procesare cu plasmă asistată electrochimic pentru materiale avansate

Victor Andrei¹ (victor.andrei@nuclear.ro),
Gheorghe Vlaicu², Constantin Diaconu¹, Gheorghe
Oncioiu¹, Elisabeta Coacă¹, Oana Rusu¹, Manuela
Fulger¹, Cătălin Ducu³

¹Institutul de Cercetări Nucleare din Pitești

²Universitatea "Valahia" din Targoviște

³Universitatea din Pitești

REZUMAT

- **Lucrarea prezintă rezultate referitoare la dezvoltarea unor structuri superficiale pe oțeluri de interes pentru industria nucleară, care conferă *proprietăți speciale* (rezistența în medii agresive, proprietăți mecanice superioare) prin tratamente electrochimice complexe care includ:**
 - tratamente in Plasma Electrolitică: substratul de oțel a fost modificat prin carburare și nitro-carburare electrochimică;
 - electrodepunere de filme carbonice.
- **Structurile superficiale sunt caracterizate prin Microscopie optica, XRD, ESCA, EIS; comportarea in medii agresive, caracterizată prin tehnici electrochimice e corelată cu microstructura si compoziția stratului superficial care depind de parametrii electrici caracteristici proceselor de tratare electrochimică.**

1. INTRODUCERE

Tratamentele cu Plasmă asistată electrochimic (PE) utilizează o serie de procese electrochimice care au loc la aplicarea unor tensiuni înalte la interfața electrod (solid)/ electrolit, inclusiv apariția unor descărcări în plasmă.

- Principiul tratamentului termo-electro-chimic constă în încălzirea piesei-anod în electrolit. Localizarea energiei sursei în zona piesei-anod duce la formarea în jurul piesei-anod a unui nor de abur-gaz și încălzirea ei până la temperaturi de 400-1000 °C, ce se reglează marind sau micșorând tensiunea aplicată la piesă-anod. Difuzia din soluție a elementelor azot, carbon în zona de plasmă din jurul piesei-anod permite îmbunătățirea proprietăților straturilor superficiale în urma nitrurării și carburării, iar deconectarea tensiunii de lucru permite călirea piesei-anod în aceeași soluție prin condensarea rapidă a cămașii de plasmă.
- După tratament, piesele cu conținut mediu de carbon își modifică structura nitrido-martensită, ceea ce permite îmbunătățirea proprietăților mecanice și comportării la coroziune.

1. INTRODUCERE

- Sunt raportate numeroase incercari experimentale pentru dezvoltarea unor tratamente complexe aplicate otelurilor incluzand:
 - nitrocarburarea otelurilor cu PE;
 - depunerea pe substratul tratat cu PE a unor structuri superficiale (tratamente hibride).
- Optimizarea, controlul si reproductibilitatea tratamentelor necesita intelegerea mecanismului proceselor electrochimice care au loc si a modului in care poate fi controlata prin aceste procese structura si compozitia statului superficial al otelurilor tratate, care determina comportarea la coroziune si proprietatile tribologice.
- Un prim pas pentru intelegerea acestor procese si a modului cum pot fi optimizate proprietatile conferite de tratamentele cu plasma electrochimica este caracterizarea structurilor superficiale neomogene dezvoltate prin tratamente cu plasma asistata electrochimic.

2. LUCRARI EFECTUATE

- Tratamente termoelectrochimice de carburare (electrolit- solutie de glicerina) și nitrurare (electrolit- solutie de NH_4OH) aplicate unor eșantioane de OL SA 106, OL 304 și OL 403.
- Analize metalografice: S-a studiat microstructura materialelor tratate, fiind utilizat un Microscop NEOPHOT 2.
- Analize prin XRD și LAXRD : Spectrele de difracție au fost achiziționate cu un difractometru DRON UM1 interfațat cu PC, în geometrie Bragg-Brentano, cu monocromator din grafit pe fasciculul difractat de probă.

2. LUCRARI EFECTUATE

- Analize prin EIS: S-a utilizat Sistemul Potentiostat/galvanostat PAR 273 cu Lock-in Amplifier Model 5210; In scopul studierii proprietăților filmelor subțiri formate pe suprafața celor doua oțeluri 304 si 403, s-a ales ca potențial de lucru potențialul in circuit deschis, deoarece la aceasta valoare, nu este afectată grosimea stratului de oxid, modificările care apar datorându-se doar electrolitului si nu câmpului electric. De asemenea, soluția utilizata a fost soluție de acid boric cu borat de sodiu, deoarece aceasta este inerta din punct de vedere chimic nepermițând apariția coroziunii in cazul oțelului carbon. Prin metoda EIS se pot obtine informatii calitative (din analiza diagramelor Bode si Nyquist) dar si informatii cantitative (in urma stabilirii circuitelor echivalente din care se pot stabili valorile elementelor de circuit).

2. LUCRARI EFECTUATE

- Analize ESCA: S-a utilizat Spectrometrul ESCALAB 250 (VG Scientific); presiunea in vasul experimental a fost 10^{-10} mBar; s-a utilizat radiatia X Al $K\alpha$; calibrarea spectrometrului s-a facut folosind ca referinta linia Ag 3d_{5/2} la 368.2 eV.

Montaj experimental pentru tratamente cu PE

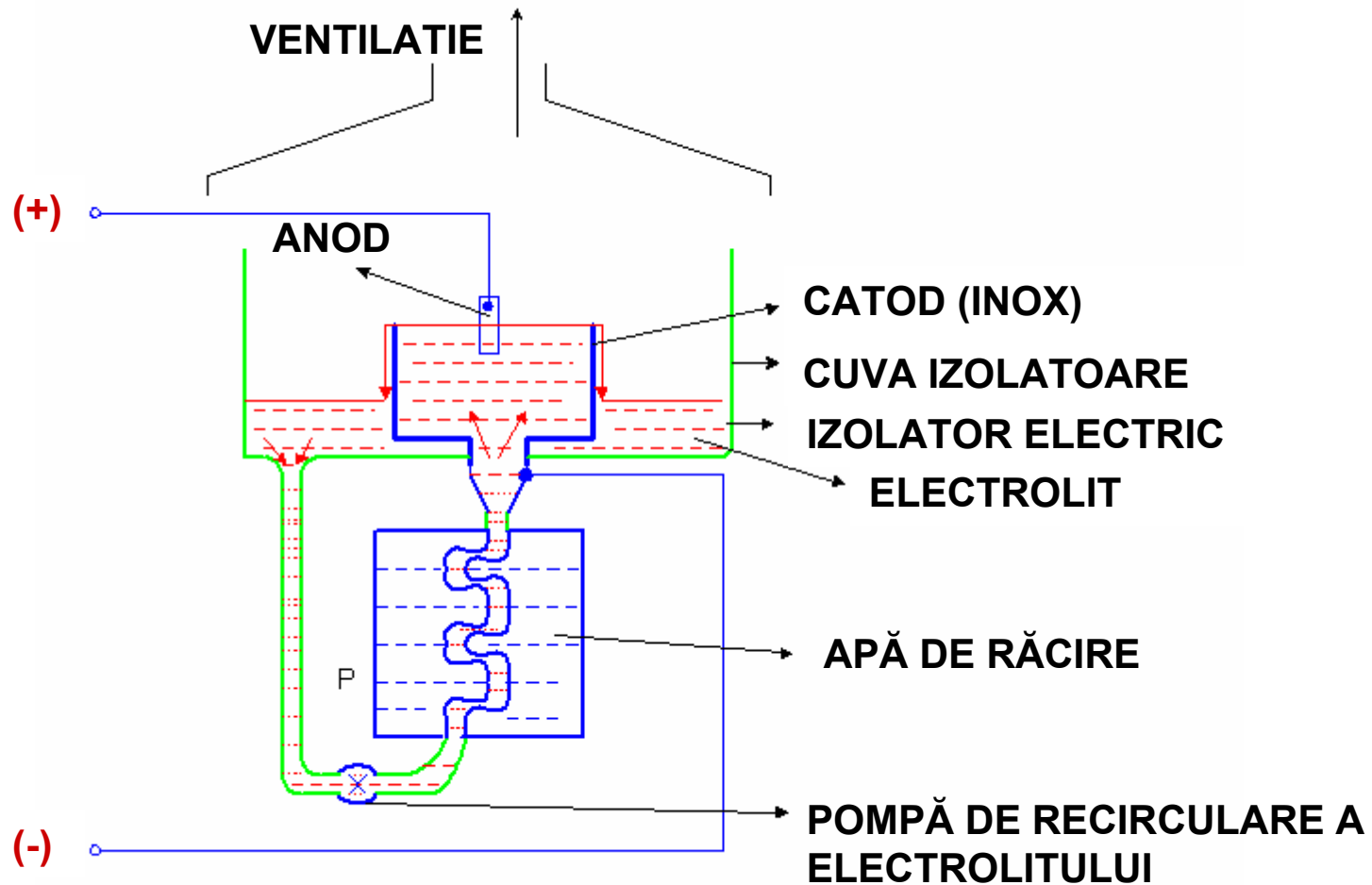
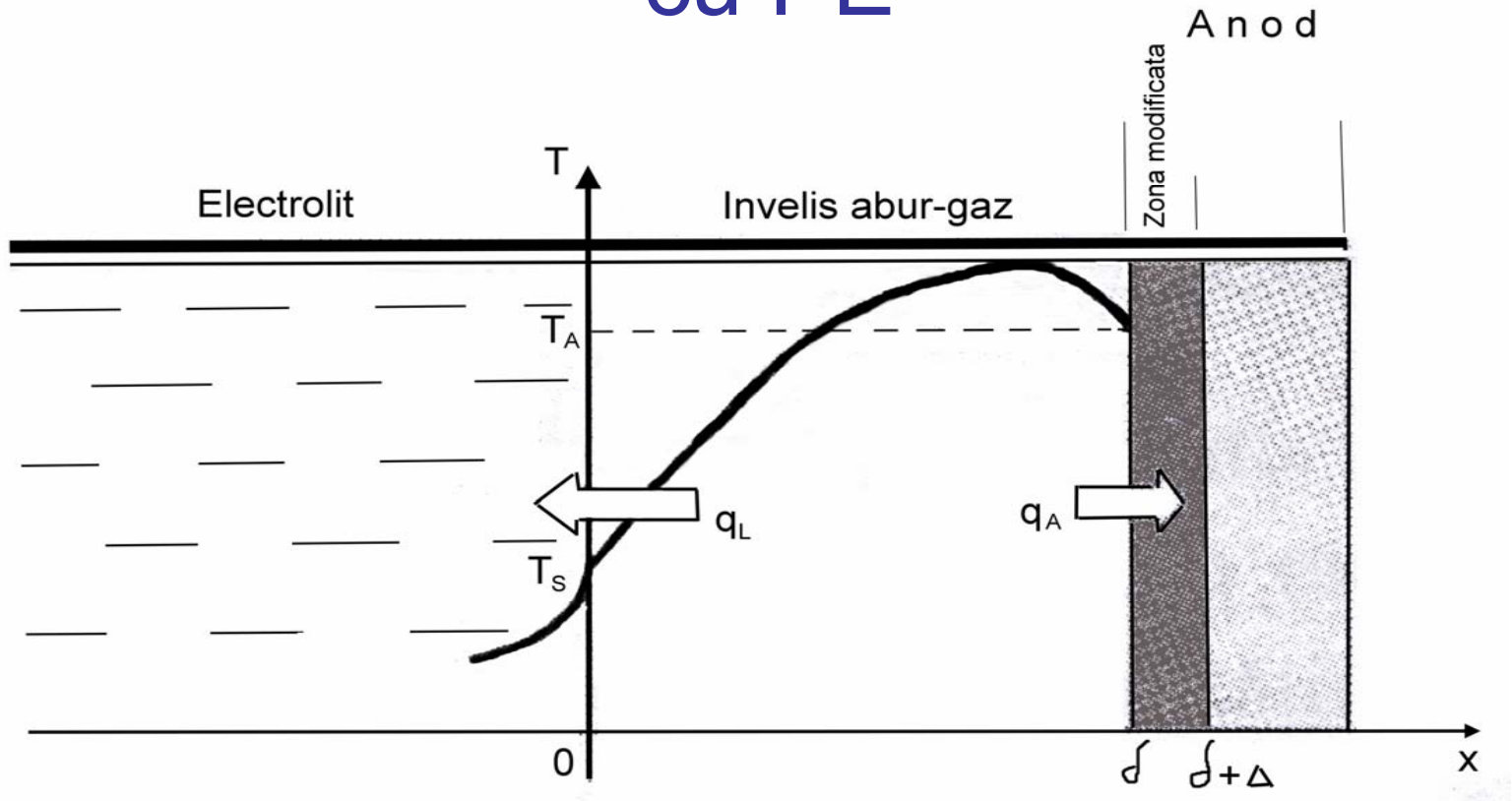


Figura 1.

Procese care au loc în experimentele cu PE



q_L – fluxul termic la suprafața de separare înveliș abur-gaz/electrolit;

q_A – fluxul termic la suprafața de separare înveliș abur-gaz/anod;

T_A – temperatura anodului;

T_S – temperatura soluției.

Descărcare în plasmă electrochimică

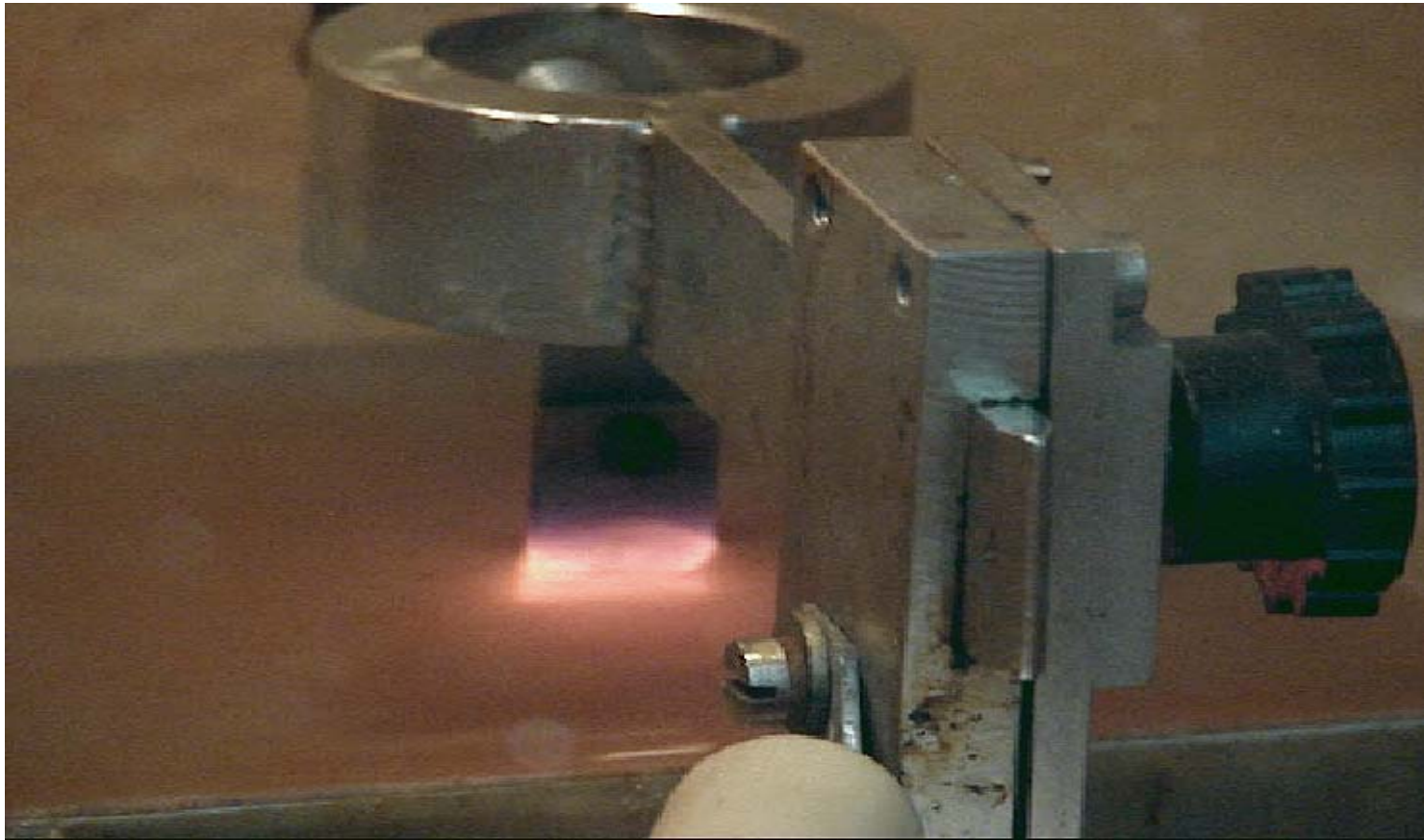


Figura 2.

Tabel 1. Tratamente termoelectrochimice pe diferite tipuri de oțeluri

Tip material	Tip tratament	Condiții experimentale
OLC (SA 106)	Cementare	$U=220V, I=6A, t=3min$
	Nitrurare	$U=165V, t=3min$
OL 304	Cementare	$U=220V, I=6A, t=3min$
	Nitrurare	$U=165V, t=3min$
OL 403	Cementare	$U=220V, I=6A, t=3min$
	Nitrurare	$U=165V, t=3min$

3. Rezultate

3.1. Microstructura, viteze de coroziune

Tip material	Tip tratament	Caracterizare film superficial	Viteza coroziune (mpy)
SA 106	niturare	Structura superficiala stratificata: Strat de compusi-100 μ Strat de difuzie -100 μ	79 x10 ⁻⁶
SA 106	cementare	Film superficial -10 μ	76 x10 ⁻⁶
SA 106	martor		80 x10 ⁻⁶
OL 304L	niturare	Film superficial -10 μ	45 x10 ⁻⁶
OL 304L	cementare	Film superficial -50 μ	3 x10 ⁻⁶
OL 304L	martor		8 x10 ⁻⁶
OL 403	niturare	Film superficial -150 μ	26 x10 ⁻⁶
OL 403	cementare	Film superficial -400 μ	120 x10 ⁻⁶
OL 403	martor		48 x10 ⁻⁶

3.2. Rezultate EIS

- Analiza diagramelor Bode si Nyquist furnizează informații calitative despre filmele superficiale.
- Filmele superficiale dezvoltate pe OL 403 si OL 304 prin tratamentul de carburare au proprietăți superioare celor dezvoltate prin tratamentul de nitrurare:
 - sunt mai rezistente la coroziune (valoare mai mare a rezistenței de polarizare);
 - mai puțin poroase (unghiuri de fază mai mari);
 - mai aderente (valoare mai mică a capacității).

Diagrame obținute prin EIS

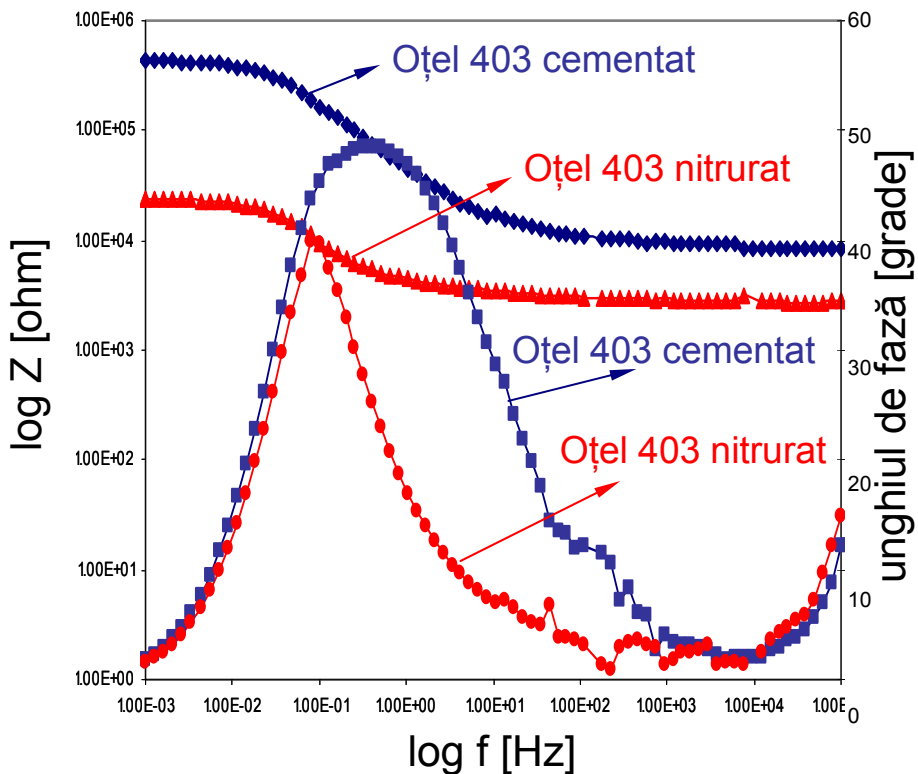


Fig. 3. Diagrama Bode și a unghiului de fază trasate pentru oțelurile 403 cementat și 403 nitrurat

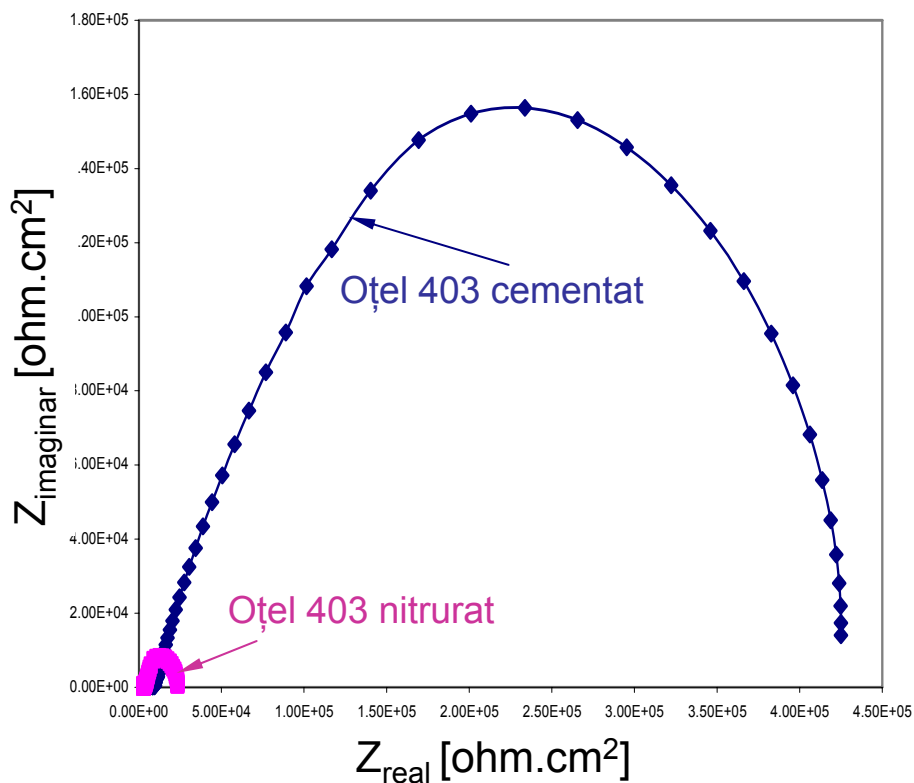


Fig. 4. Diagrama Nyquist trasată pentru oțelurile 403 cementat și 403 nitrurat

3.3. Rezultate XRD

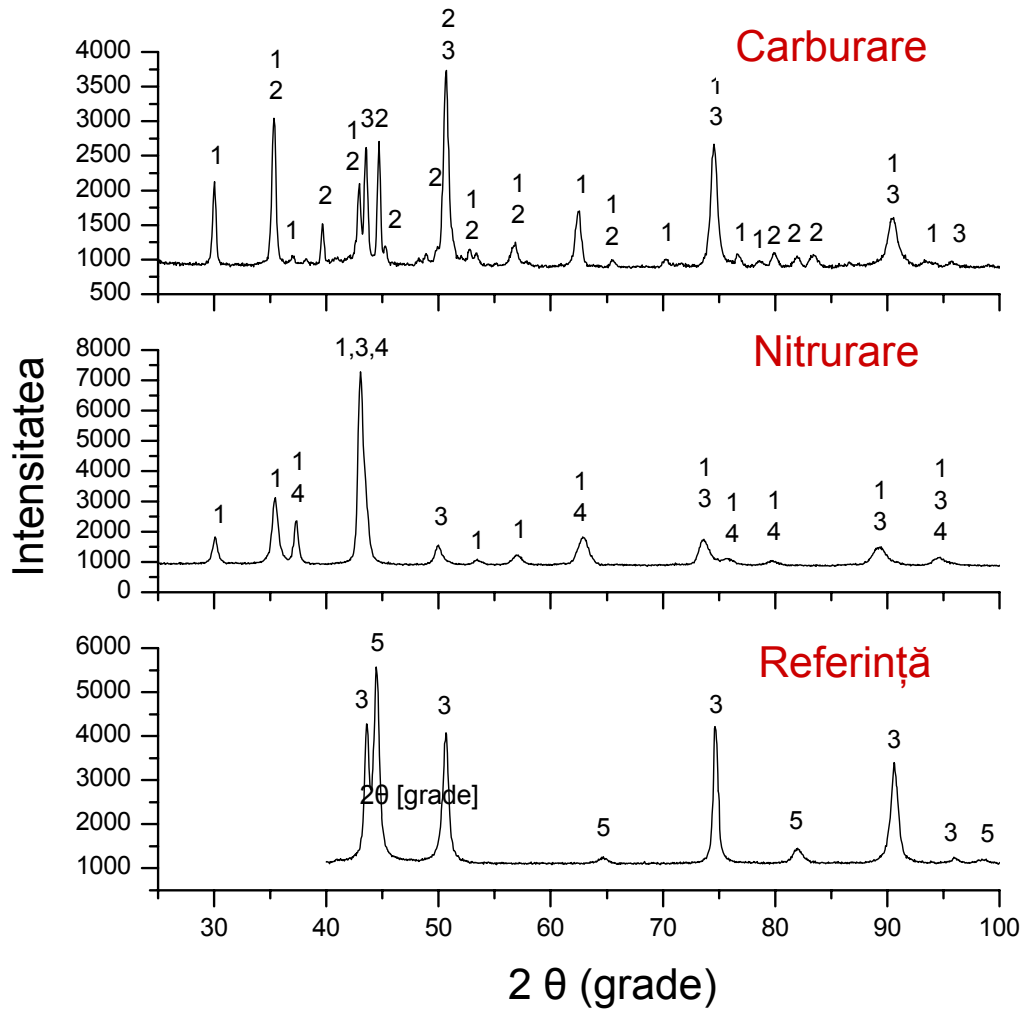
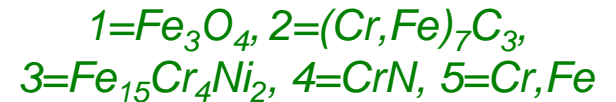


Fig. 5. XRD pe oțel austenitic 304



3.4. Rezultate LXR

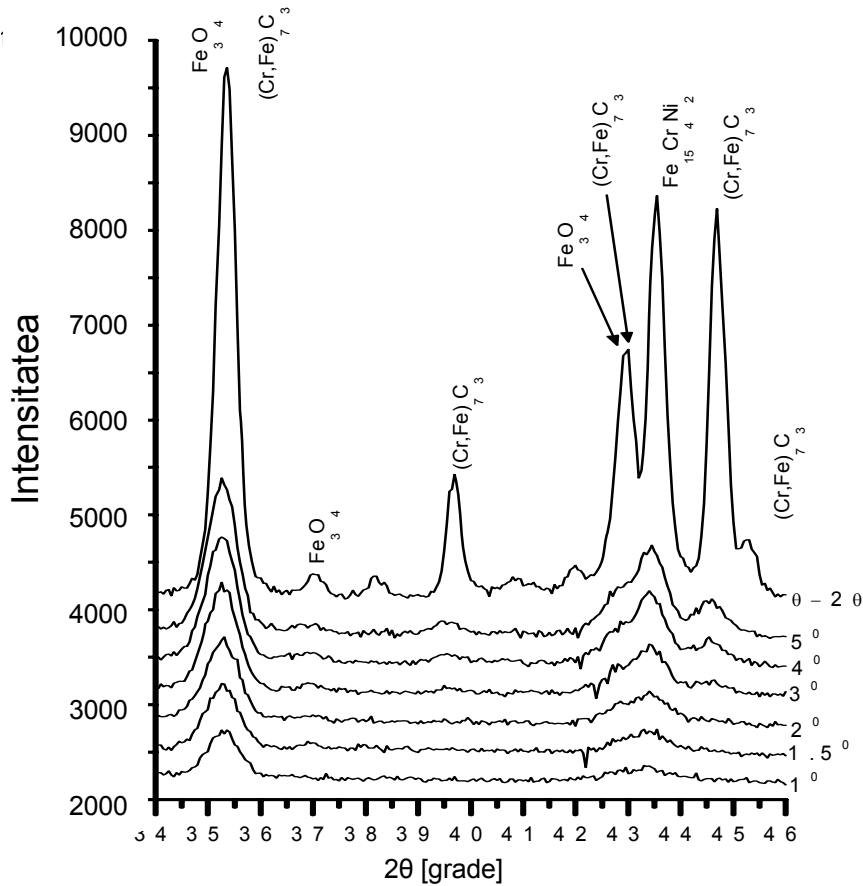


Fig. 6. LXR pe oțel austenitic 304 după tratament de carburare

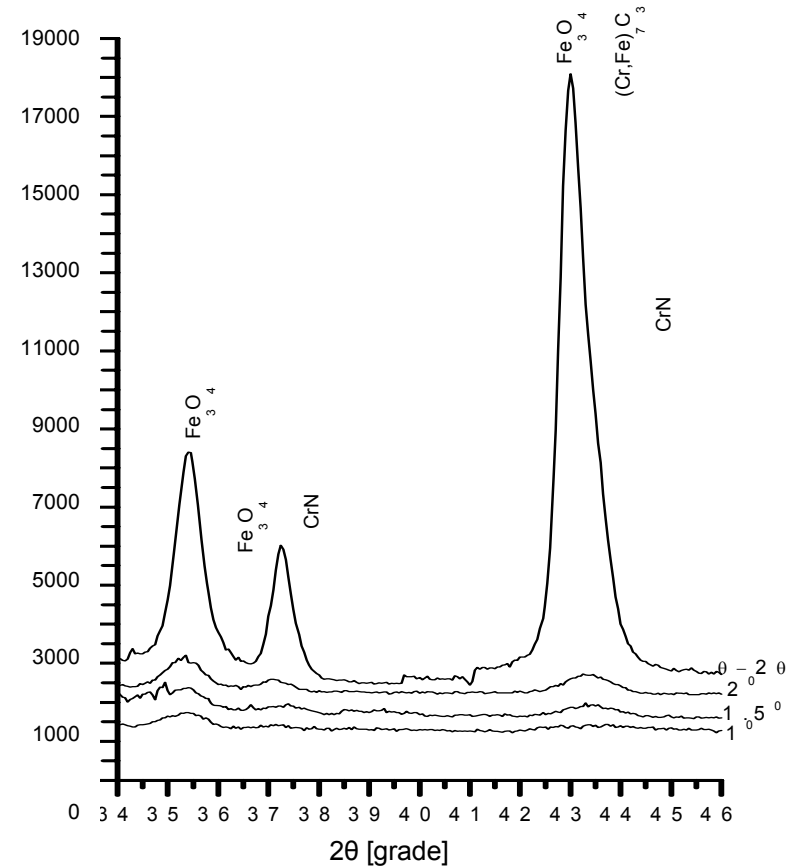
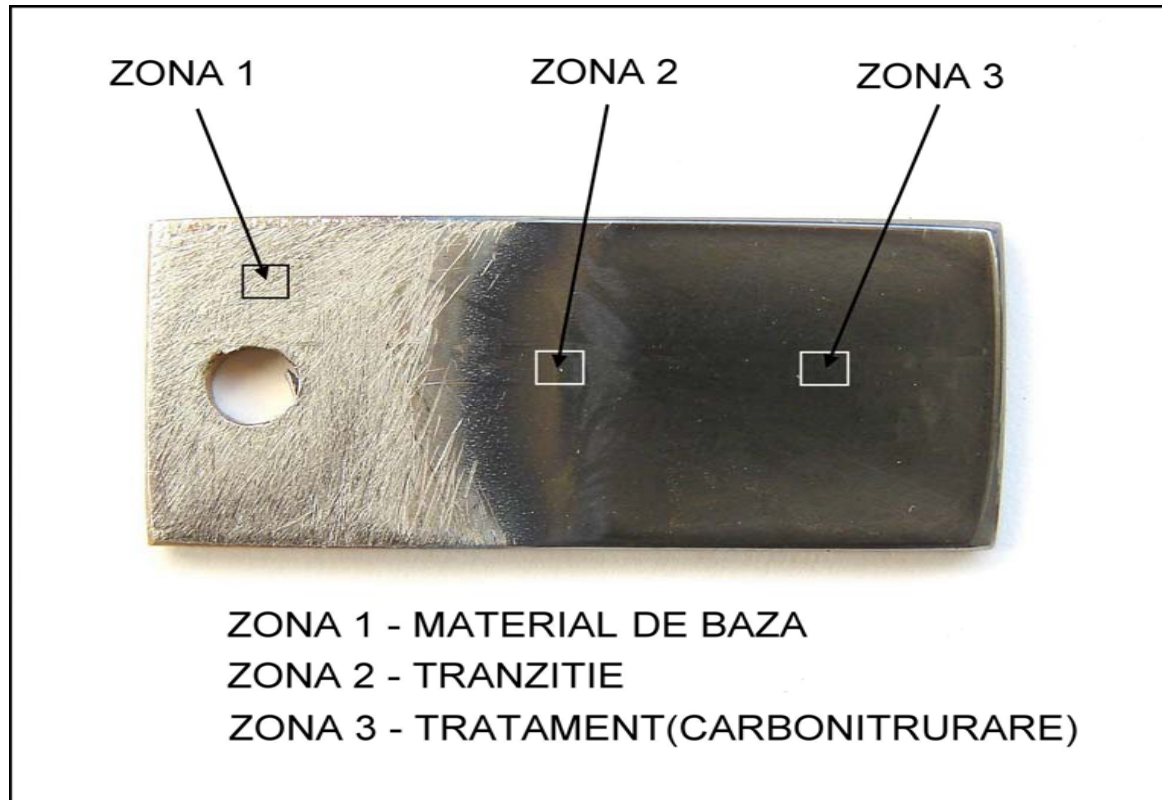


Fig. 7. LXR pe oțel austenitic 304 după tratament de nitrurare

Rezultate ESCA



**Zone selectate pentru analize XPS pe
proba tratată termoelectrochimic**

Rezultate ESCA

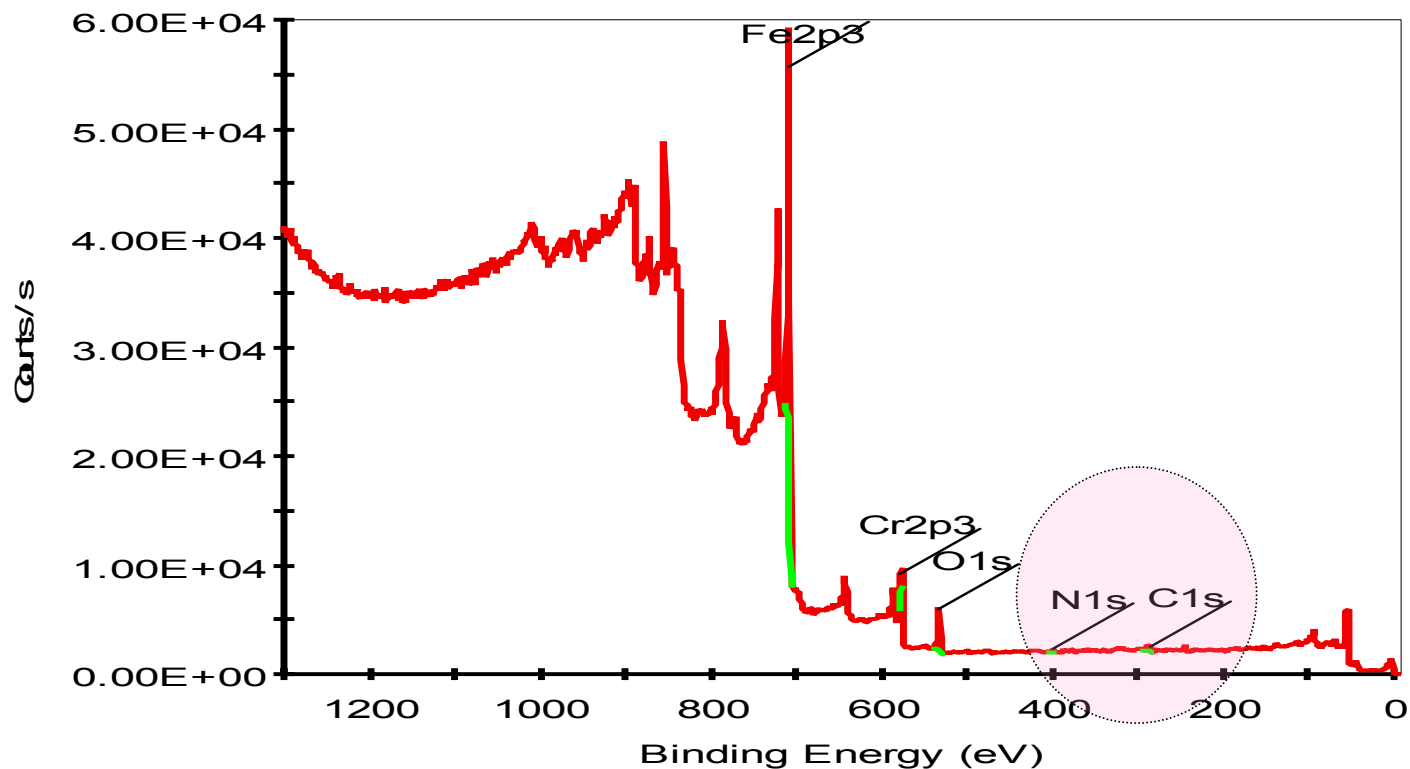


Fig. 8. Spectru general pe oțel 304L carbonitrurat, după curățire cu ioni de argon (zona 1)

Rezultate ESCA

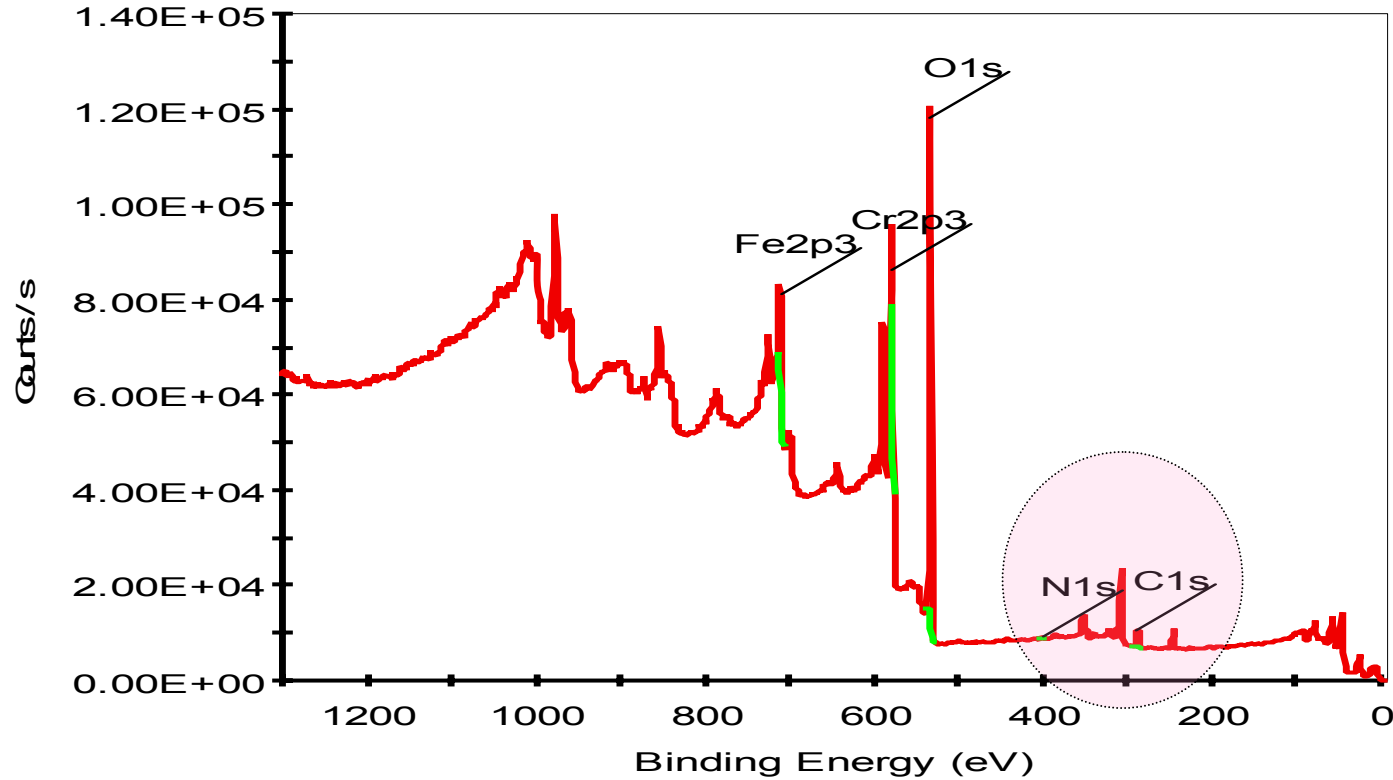


Fig. 9. Spectru general pe oțel 304L carbonitrurat, după curățire cu ioni de argon(zona 3)

Tabel 2. Concentrațiile relative ale carbonului în cele trei zone analizate

Name	Peak BE	At. %
C1s(zona1)	285.12	6.16
C1s(zona2)	285.50	28.56
C1s(zona3)	285.68	65.27

Tabel 3. Concentrațiile relative ale azotului in cele trei zone analizate

Name	Peak BE	At. %
N1s(zona1)	398.05	11.99
N1s(zona2)	397.52	38.13
N1s(zona3)	399.50	49.88

CONCLUZII

- Au fost obținute rezultate preliminare referitoare la tratamente termoelectrochimice, care arată că:
 - Tratamentele termoelectrochimice conferă oțelului martensitic 403 și oțelului austenitic 304 o bună comportare la coroziune;
 - Tratamentele termoelectrochimice de cementare și nitrurare conduc la formarea unui strat protector de Fe_3O_4 ;
 - Microstructura stratului superficial dezvoltat prin tratamente termoelectrochimice de nitrurare și carburare este asemănătoare în cazul oțelurilor martensitice și austenitice;
 - Utilizarea unor tehnici complementare pentru caracterizarea suprafețelor și filmelor subțiri furnizează o descriere la nivel microscopic a structurilor investigate, oferind premisele modelării de structuri și procese.

BIBLIOGRAFIE

- *A. Matthews, A. Leyland, A. Yerokhin, T. Pilkington, IGR Report:EPSRC Grant No.GR/ R15696.*
- *A.Andrei, G.Vlaicu, C.Ducu,” Characterization of Surface Structures developed on nuclear materials by ESCA and complementary technique”s, Rom. Journ. Phys, 48, Nos.1-4, 439-445, 2003.*
- *C.Ducu, V. Malinovschi, V.Andrei,”Microstructures Characterization of Protective Surface on Electrochemical Treated Nuclear Steels “, EMRS, 2007.*
- *D.Briggs, M.P.Seah (eds.),Practical Surface Analysis, 2nd ed. Vol.I, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York, 1990.*

Lucrări în desfășurare

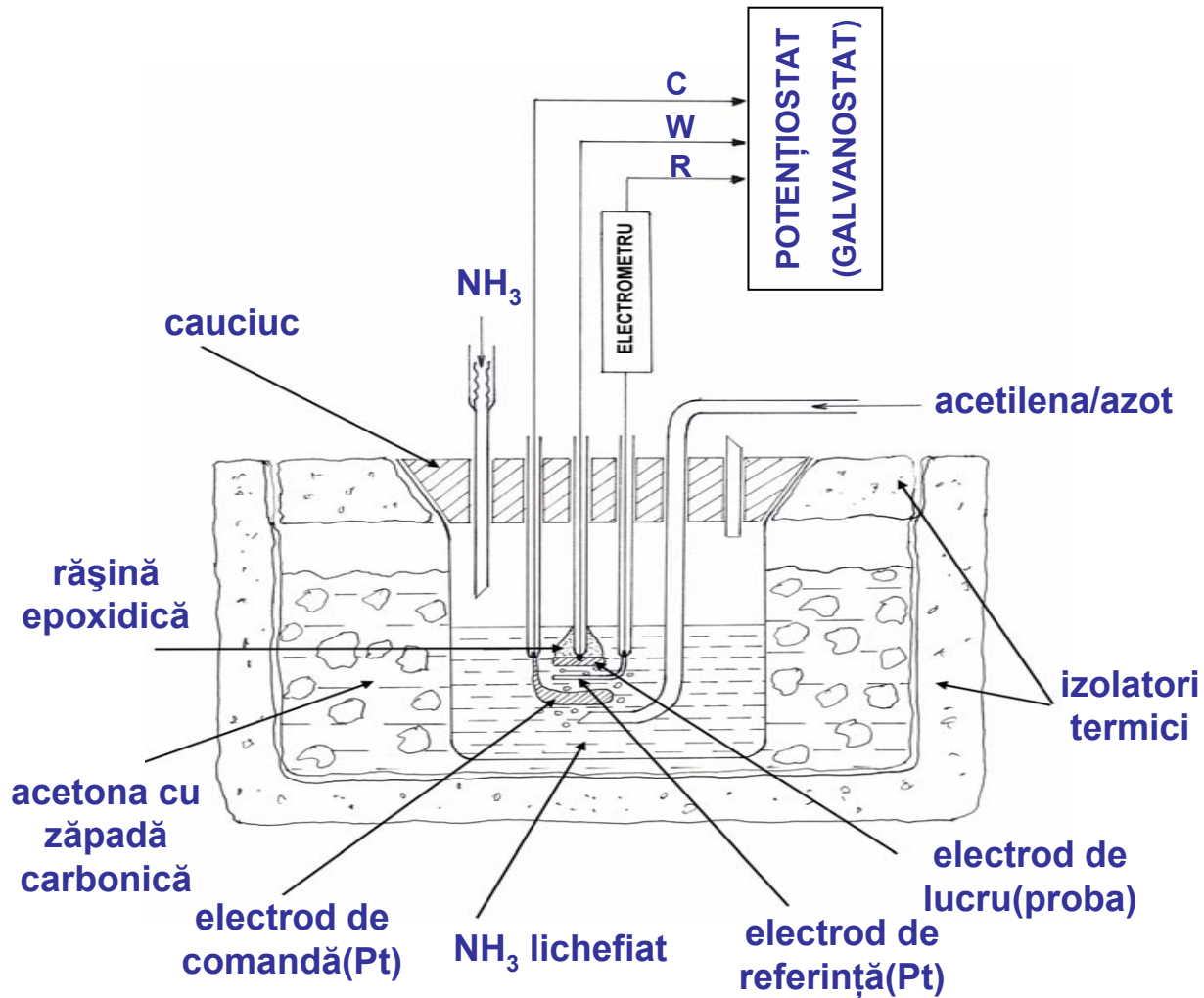


Fig. 10. Depuneri de filme DLC prin metode electrochimice

Lucrări în desfășurare

Depuneri de filme DLC prin metode electrochimice

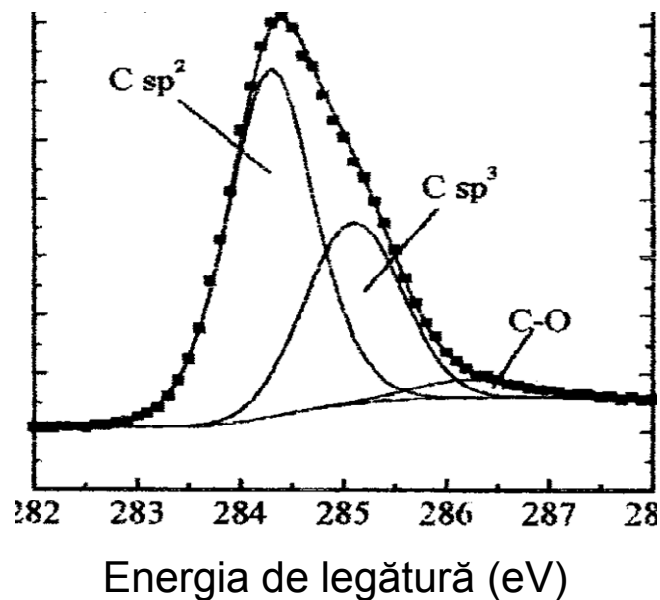


Fig. 11. Spectrul XPS pe depuneri tip DLC; Valorile $E_b=284.4$ eV și $E_b=285.2$ eV au fost atribuite componentelor sp^2 și sp^3 din maximul C_{1s} ; $sp^3/(sp^2+sp^3) \sim 0.40$

Obținerea de filme carbonice “diamond-like” prin tehnici electrochimice

- Filmele „diamond-like” pot fi depuse prin metode electrochimice la presiune atmosferică și la temperaturi scăzute ale substratului. Această metodă prezintă un număr de avantaje asupra altor metode, ca, de exemplu, metoda plasmochimică. Printre acestea sunt:
 - simplitatea aparatului, consumul scăzut de energie și de materiale;
 - simplitatea dopării filmelor și modificării filmelor;
 - condiții favorabile pentru apariția unor noi forme metastabile de carbon din cauza temperaturii scăzute și a faptului că procesele implicate sunt procese de neechilibru.

Condiții experimentale

- Am abordat o metoda de obtinere a unor structuri metastabile de filme DLC la presiune atmosferica si joasa temperatura a substratului.
- Se foloseste ca electrolit o solutie de acetilena in amoniac lichid.
- Alegerea unui astfel de sistem este bazata pe presupunerea ca acetilena disociaza in mediu de NH₃ dupa schema:
- $C_2H_2 \rightarrow C_2H^- + H^+$
si ionii sunt descărcați:
- Acetilena se sintetizează prin hidroliza carbidului.
- Amoniacul se obtine prin distilarea NH₄OH.
- Condițiile de temperatura (-60° C) se realizeaza prin utilizarea unui amestec de acetona si zapada carbonica, intr-un recipient izolat termic de exterior si care contine celula de electroliza.
- Oxidarea electrochimica a ionilor de acetilena pe anod, creeaza carbon hidrogenat cu continut de hidrogen de ordinul 33,3%.
- Dupa cum se stie carbonul hidrogenat cu un astfel de continut de hidrogen poate exista numai in forma amorfa. Formarea unui depozit DLC cu mare cristalinitate, este o dovada indirecta a unui continut scazut de hidrogen.

Laboratorul de Analiza Suprafeței

Dotări noi: ESCALAB 250

