



MISKOLCI EGYETEM
GÉPÉSZMÉRNÖKI ÉS INFORMATIKAI KAR



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

A gáz és plazma közegű karbonitridálás összehasonlítása a kialakult rétegmélység és a költségek szempontjából

Nagy Dóra

III. éves műszaki menedzser hallgató

Konzulens:

Kocsisné dr. Baán Mária

egyetemi docens

Szilágyiné Biró Andrea

tanársegéd

Mechanikai Technológiai Tanszék

Miskolc, 2012

Tartalomjegyzék

Bevezetés	2
A nitridálás metallográfiai alapjai.....	3
A hőkezelésekről általában.....	3
A nitridálás helye a gépgyártásban	3
A nitridálás során képződő fázisok	4
A nitridált réteg kialakulása.....	5
Acélok nitridálása	6
A nitridált rétegszerkezete.....	8
A gáz és plazmanitridálás technológiája	10
A gáznitridálás technológiája	10
Floer eljárás.....	13
Karbonitridálás gáz közegben.....	13
Plazmanitridálás.....	14
A plazmanitridálás folyamata	14
Plazmanitridált acélok mikroszerkezete és tulajdonságai.....	15
Nehézségek.....	16
Az elvégzett kísérletek	18
A kísérletek leírása.....	18
Eredmények.....	19
Gáznitridálás	20
Plazmanitridálás.....	26
A kísérletek eredményeinek összefoglalása	30
A gáz és plazmanitridálás összehasonlítása	31
Szakirodalmi adatok.....	31
Költségek.....	32
Környezetre gyakorolt hatás	33
Kísérleti eredmények	35
Összefoglalás.....	39
Irodalomjegyzék	40
Köszönetnyilvánítás.....	41

BEVEZETÉS

Harmadéves műszaki menedzser hallgatóként tanulmányaim során már sok, a gépiparban alkalmazott technológiával megismerkedtem. A technológiák egyik nagy csoportját a hőkezelések alkották. Eddigi tanulmányaim során a hőkezelési technológiák keltették fel legjobban érdeklődésemet, ezért TDK dolgozatomat is az e technológiák közé tartozó nitridálásból írtam.

A hőkezelés célja a kívánt változások elérése a metallurgiai szerkezetben, s így a fémes alkatrészek tulajdonságaiban. Számos alkatrész hőkezelése többnyire gáz atmoszférában történik, s besorolható két kategóriába: olyan eljárások, amelyek során elkerülendő az anyagátadást a gázatmoszféra és az anyag között, és olyanok, amelyeknek a célja az alkotók átadása a gázból az anyagba. Az utóbbi csoportot termokémiai hőkezeléseknek hívjuk, és ezek közé tartozik a dolgozatom témájával választott nitridálás is.

TDK dolgozatom célja röviden ismertetni a termokémiai hőkezelések általános jellemzőit, részletesebben a nitridálás technológiáját, az így kialakult szövetszerkezeteket és összehasonlítani a gáz, valamint plazmaközegű (karbo)nitridálási technológiákat. Az összehasonlítás célja rámutatni, hogy az egyes eljárások mennyire hatékonyak, gazdaságosak és milyen környezetvédelmi vonatkozásaik vannak.

Dolgozatomban a szakirodalmi kutatásokon túl, bemutatom a gáz és plazmanitridált anyagminőségek mikroszkópi képének elemzése és mikrokeménységének mérése alapján meghatározott rétegmélységet. Elemzem a különböző technológiák által kialakult rétegek szerkezetét, valamint a technológiaváltozatok hatását a rétegmélységre.

Műszaki menedzser hallgatóként különösen fontos szem előtt tartanom, hogy a mai műszaki életben nagyon fontos, hogy egy adott technológia nemcsak eredményes, de gazdaságos is legyen. Ezért az alkalmazott technológiák eredményének elemzése után röviden szeretném elemezni a gáz- és plazmanitridálás gazdaságossági vonatkozásait is. A gazdasági vonatkozásokon túl hangsúlyos szerepet kap a technológiák értékelésében a környezetvédelmi szempontokból való értékelés is, hiszen egy technológiáknak a bevezetéskor ma már fontos szempontnak kell lennie a döntéskor az adott eljárás környezetkárosítása is.

A NITRIDÁLÁS METALLOGRÁFIAI ALAPJAI

A hőkezelés a mai gépiparban az alkatrészek előállításának szerves része. Röviden szeretném bemutatni a hőkezelések szerepét, és azon belül a nitridálás jelentőségét, technológiáját. A nitridált alkatrészekben előforduló fázisok részletes ismertetése mellett bemutatom a kialakult réteg szerkezetét, kialakulásának folyamatát.

A hőkezelésekről általában

A hőkezelés a vas és fémötvözetek előírt anyagtulajdonságait biztosító technológia, amit a hőmérséklet célszerű változtatásával érnek el. Egyes esetekben egyéb hatások is társulnak a hőkezelés folyamatához, például kémiai, mechanikai vagy fizikai. A gyakorlatban a hőkezelés célja alapvetően a megfelelő szövetszerkezet kialakítása a felhasználás szempontjából szükséges tulajdonságok biztosítása érdekében. Ez lehet egyensúlyihoz közeli vagy éppen attól jelentősen eltérő szerkezet. Így könnyen belátható, hogy a hőkezelés elméleti alapját a metallográfiai egyensúlyi és nem egyensúlyi átalakulásokra vonatkozó elmélet jelenti.

A nitridálás helye a gépgyártásban

A hőkezelések több szempont szerint is csoportosíthatóak. Egyik osztályozási forma az alkalmazott hatás szerinti csoportosítás, mely szerint megkülönböztetünk: termikus, termokémiai, termomechanikai és termofizikai eljárásokat. Ezek közül a gépgyártásban a termikus és termokémiai eljárás a legelterjedtebb.

Az alkatrészek és szerszámok jelentős hányadán összetett igénybevételek hatnak, a felületen és az egész térfogaton egyaránt, és számos esetben a felületen eltérő tulajdonságok szükségesek, mint az alkatrész egészében. Ez megkívánja, hogy eltérő mag- és felületi rétegtulajdonságokat alakítsunk ki az előállítás során [1]. A termokémiai hőkezelések felületi keménység növekedést idéznek elő a felület kémiai összetételének megváltoztatásával, és további mechanikai tulajdonságokat is javítanak. Ezen eljárások: a nitridálás, cementálás, nitrocementálás és karbonitridálás. A nitridálás, ugyanúgy mint a cementálás és a boridálás, változást idéz elő a felület kémiai összetételében és ezáltal mikroszerkezetében, viszont a nitridálás kisebb torzulást okoz az alkatrészekben mint a cementálás. A magtulajdonságok biztosítása az alkalmazott technológiától függően történhet a felületi hőkezelés előtt vagy után.

Az acélok termokémiai kezeléseit aszerint is csoportosíthatók, hogy a hőkezelés során végbemegy-e a vas $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ átalakulása, vagyis hogy a technológiai hőmérséklet A_1 felett van-e. A nitridálás esetében nincs allotróp átalakulás, míg cementálás és boridálás esetében van.

A nitridálás a nitrogén növelt hőmérsékleten való vas iránti nagy affinitásán alapszik. A nitrogén interstíciósan oldódik az acélban az AC_1 vonal alatt, hipo és hipereutektoidos acélok esetében is. A hőmérséklet növelésével a vonal alatt a vas köbös kristályszerkezete rezegni kezd és ekkor a nitrogén atomoknak elég kicsi átmérőjük (0.142nm) van ahhoz, hogy diffundáljanak a szerkezetbe. A nitrogén végül az acélban lévő vassal vasnitrideket és néhány jelenlévő ötvöző elemeivel más nitrideket képez [3]. Egy fontos dolog, amire fel kell hívni a figyelmet, hogy a nemesíthető acélokat a nitridálást megelőzően kell nemesíteni. Ha így teszünk, akkor az alkatrész képes kiállni a technológiai hőmérsékletet, anélkül hogy a mikroszerkezeti változásnak köszönhető tulajdonságait elveszítené. Valójában az előzetes nemesítés során a megeresztési hőmérsékletnek körülbelül 30°C-kal magasabbnak kell lennie, mint a nitridálási hőmérséklet.[1][2][3]

A gépgyártásban rendkívül széleskörűen alkalmazzák a nitridáló eljárásokat. Szerkezeti és szerszámacéloknál, alacsony karbon és ötvözet tartalmú, valamint magas ötvözet tartalmú acéloknál is. Ezáltal a hőkezelés hatása az egyes alkatrészekre sokféle kimenetelű lehet, ami a későbbiekben látható is lesz. Néhány példa a leggyakrabban nitridált alkatrészek hosszú listájából [2]:

- orsók
- tengelyek (bütykös, forgattyús)
- fogaskerekek
- autóipari alkatrészek (kipufogó szelepek, hengerek, rugóstagok, ablakfelhúzó mechanizmus részei, záruk)
- szelepek, szivattyúk
- öntött és porkohászati úton előállított alkatrészek, stb.

A nitridálás során képződő fázisok

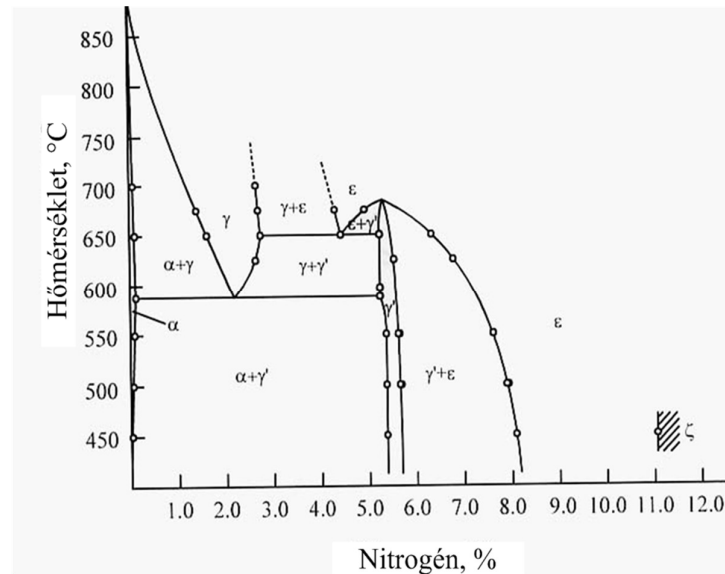
A nitridálás során a ferrites állapotban lévő alkatrész felületébe nitrogén diffundál, ami kemény és kopásálló kérget eredményez. Ellentétben a cementálással, a nitrogén diffúziója az alkatrész felületébe az ausztenit-képződés hőmérsékleténél (A_{C1}) kisebb, 315 és 550 °C közötti hőmérsékleten történik, ami, így az alapanyag mikroszerkezete ferrites állapotú.

A nitridálást napjainkban viszonylag tág hőmérsékleti határok között, különböző közegekben végzik. Bármilyen halmazállapotú is a nitrogént leadó közeg, az acél nitrogént mindig gáz-fázisból vesz fel, s a következő folyamatokon keresztül valósul meg:

- a gáz-fém határretegben, az acél felületén végbemegy a gáz disszociációja
- a nascens ötvözőelem adszorbeálódik az acél felületén, s ott kialakul egy ötvözőelemben dús fázis
- a kialakult koncentráció-különbség hatására megindul az ötvözőelem diffúziója a felülettől a mag felé

A termokémiai hőkezelésre szánt alkatrészeket – mint már arról a korábbiakban szó volt - különböző hőkezelési eljárásoknak kell alávetni, hogy az előírt magtulajdonságokat biztosíthassuk. Az A_{C1} hőmérséklet alá hevített lágyított, ill. normalizált állapotú acél szövetszerkezete ferrit+perlit, a nemesített állapotúé pedig szferoidit. A nitridálás esetében a magtulajdonság kialakítása a termokémiai kezelés előtt történeik, tehát a nitridálandó acél α vas szilárdoldat és karbid fázisokból áll. A felületen adszorbeálódott nitrogént alapvetően az α vas fázis oldja. A réteg kialakulásának mechanizmusát a Fe-N állapotábra alapján értelmezhetjük.

A technológiai tisztaságú vas felületén kialakuló nitrogén tartalmú fázisok koncentráció határértékeit és hőmérsékleti tartományait a vas-nitrogén kétalkotós metastabil állapotábra mutatja (1. ábra).



1. ábra A vas-nitrogén kétalkotós állapotábra [2]

Az α fázis, vagy ún. nitroferrit: térközepes kockarácsú szilárd oldat, melyben a N atomok az α vas oktaéderes hézagait foglalják el. Az α vas nitrogénoldó-képessége legnagyobb (0,115%) az eutektoidos hőmérsékleten (590°C-on), s a környezeti hőmérsékletre való hűtés során 0,004%-ra csökken. A nitroferrit ferromágneses.

A γ fázis, vagy ún. nitroausztenit lapközepes kockarácsú szilárd oldat, amelyben a N atomok a γ vas oktaéderes hézagait foglalják el. A γ vas maximális N-oldó képessége 2,8% (650°C-on). Lassú hűtéskor a nitroausztenit 590°C-on eutektoidosan bomlik $\alpha+\gamma'$ fázisokra (braunitra). Gyors hűtéskor a nitroausztenit nitromartensitté alakul. A nitromartensit (α' fázis) nitrogénnel túltelített α szilárd oldat, amelynek tetragonális térközepes rácsa van. A nitromartenzit megeresztésállóbb, mint a C-tartalmú martenzit. Megeresztés során a nitromartenzitből először Fe₁₆N₂metastabilnitrid (α'' fázis), majd Fe₄N (γ' fázis) nitrid válik ki.

A γ' fázis, amely Fe₄N összetételű rendezett rácsú szilárd oldat, 590°C-on, 5,3-5,75% nitrogén tartalom között homogén. A γ' fázis rácsa olyan felületen középpontos vasrács, amelynek térközepén N atom van. A γ' fázis ferromágneses. A γ' fázis csak 670°C-nál kisebb hőmérsékleten stabilis, nagyobb hőmérsékleten ϵ fázissá alakul.

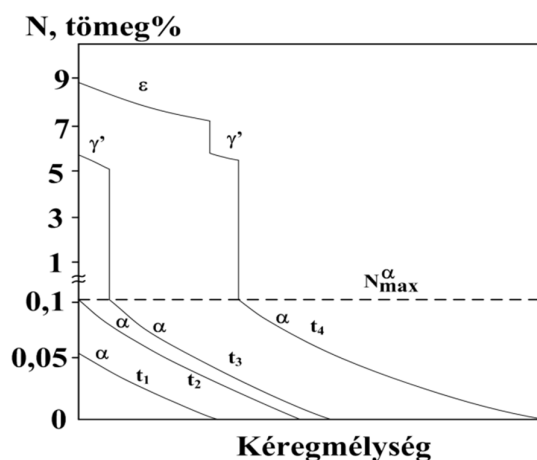
Az ϵ fázis Fe₂₋₃N összetételű rendezett rácsú szilárdoldat, amelynek nitrogén tartalma széles határok között (4,55-11%) változhat. Kristályszerkezete a legsűrűbb térkitöltésű hexagonális rács. A nitrogén atomok a grafit típusú rács oktaéderes hézagaiban helyezkednek el. 650°C-on az ϵ fázis eutektoidosan $\gamma+\gamma'$ fázisokra bomlik. Az ϵ fázis ferromágneses.

ξ fázis rombos kristályszerkezetű Fe₂N. A ξ fázis szűk (11,07-11,18%) nitrogén koncentráció közben, s csak kb. 500°C-nál kisebb hőmérséklet tartományban stabilis.

A nitridált réteg kialakulása

A nitridálás során létrejövő lehetséges fázisokat ismerve leírható a nitridált réteg kialakulásának folyamata (2. ábra). Kezdetben a végtelenül kicsi felületi rétegben kialakul nagy nitrogén tartalmú, de nitrogénre nézve telítetlen α szilárd oldat (t_1). Az így kialakuló N koncentráció hatására megindul a nitrogén diffúziója a munkadarab belseje felé. A folyamatos nitrogén felvétel miatt egy bizonyos idő múlva (t_2) az α szilárd oldat koncentrációja eléri a telítettség határát. A további nitrogén felvétellel az α fázis túltelítetté válik, ami γ' fázis

kiválásához vezet. A γ' fázis keletkezése csíráképződéssel kezdődik. Az első γ' csírák leggyakrabban a felületig terjedő α fázis határokra keletkeznek. A γ' fázis csírái csak a telített α szilárd oldatban tudnak növekedni. Ameddig a túltelítettség csak a felületi rétegben van, a γ' fázis itt összefüggő kérget alkot, amelynek mélysége az időben növekszik. A γ' fázisú réteg kialakulása a koncentráció ugrásszerű változását eredményezi. A γ' rétegben sem egyforma a koncentráció. A koncentráció különbség hatására a felülettől a munkadarab belseje felé folytatódik a nitrogén diffúziója. A γ' fázisban végbemenő N diffúzió eredményeként a γ' - α fázishatáron az α szilárd oldat telítettsége megmarad, ami biztosítja a γ' fázis növekedését.



2. ábra A nitridált réteg kialakulásának folyamata [4]

Ha a felületi N-tartalom eléri a γ' telítettségi határát (t_3), megjelennek az ϵ fázis csírái. A hexagonális rácsú ϵ fázis nitrogén tartalma széles határok között változhat. Az ϵ - γ' fázishatáron itt is ugrásszerű koncentrációváltozás van. 500°C- A_{c1} hőmérsékleten való nitridálásnál ξ fázis nem keletkezik.

A nitridálás hőmérsékletén a tiszta vas felületén ($T < A_{c1}$) tehát – a felülettől befelé haladva – ϵ - γ' - α_N - α fázisokból álló réteg alakul ki. (α_N nitrogén tartalmú ferrit). Tekintve, hogy az egyes fázisok nitrogén oldó képessége a hőmérséklet csökkenésével csökken, hűtőkor kétfázisú területek is keletkeznek a rétegben. Ezért környezeti hőmérsékleten az A_{c1} -nél kisebb hőmérsékleten a nitridált vas kérge $\epsilon+\gamma'-\gamma'$ - $\alpha_N+\gamma'$ - α fázisokból áll.

Acélok nitridálása

Acélok nitridálásakor kialakuló fázisok egyensúlyi viszonyait természetesen többalkotós rendszerként vizsgálhatjuk. Az ilyen állapotábrák olvasása még ötvözetlen acélok esetében is igen összetett feladat. Azonban ismerve az ötvözők nitridálásakor betöltött szerepét nincs szükség a többalkotós állapotábrák használatára.

Acélok, ill. ötvözött acélok nitridálásakor ugyanolyan fázisok keletkeznek az alkatrész felületi rétegében, mint a szénvas nitridálásakor. Azonban az ötvözők az egyes fázisok összetételét és képződésük hőmérséklettartományát megváltoztatják, ill. különböző nitrideket képeznek. A különböző fázisok képződésének mechanizmusát alapvetően befolyásolja, hogy az acél ötvöző elemeinek mozgékonyasága (diffúziója) az A_{c1} alatti hőmérséklet tartományában nem túl nagy.

Nitridálásakor az acél ötvözői megváltoztatják az α vas nitrogén oldóképességét, oldódnak az ϵ és γ' fázisokban, ill. nitrideket alkotnak.

A ferritben oldott W, Mo, Cr, Ti, V növelik a ferrit nitrogén oldó képességét. Például 2,4% V tartalmú ferrit 500°C-on 1,5%, 1,2% Mo tartalmú ferrit 550°C-on kb. 0,6% nitrogént tud

oldani. Ezért az ötvöztött acélok ferritje általában 0,2-0,5% nitrogént tud oldani, míg az ötvöztelen acéloké csak kb. 0,1%-ot.

Az Al és a Si A_1 alatt végzett nitridálásakor gyakorlatilag nem változtatja a ferrit nitrogén oldó képességét.

A ferritben oldott ötvözők általában lelassítják a nitrogén diffúzióját.

Ötvöztött acélok nitridálásakor a γ' és ϵ fázis vasatomjainak helyére ötvöző elemek kerülnek (szubsztitúciós oldódás). Ennek eredményeképpen komplex nitridek, ill. karbonitridek $[(Fe,Me)_4N, (Fe,Me)_3N, (Fe,Me)_2N, (Fe,Me)_3NC, (Fe,Me)_2NC]$ képződnek. A γ' fázisban különösen az Al és Si oldódik nagy mennyiségben. Az oldott ötvöző elemek szélesítik a γ' fázis homogén területét. Az ϵ fázisban oldódó ötvözők növelik annak keménységét, kopásállóságát.

Ötvöztött acélok nitridálásakor gyakran kétrétegű, röntgenvizsgálattal jól megkülönböztethető, ϵ fázis keletkezik. A külső réteg összetétele $(Fe,Me)_2(CN)$ fázis összetételének felel meg, a kristályszerkezete hexagonális, az alatta lévő réteg $(Fe,Me)_3(NC)$ fázisnak megfelelő összetételű, hexagonális rácsú. Ez a réteggialakulás olyan $(Fe,Me)_3(NC)$ ϵ fázis képződésével kezdődik, amelyben viszonylag sok betöltetlen nitrogén hely van. További nitrogén felvétellel ez a nitrogén hiány gyorsan megszűnik. A hexagonális rács nitrogéntartalmának növekedésével lehetővé válik egy energetikailag kedvezőbb nitrogén elhelyezkedés a rácsban. Ez a kedvezőbb energetikai állapot a $(Fe,Me)_2(CN)$ fázis kialakulásával valósul meg. Az ϵ fázis két rétege közötti határon a nitrogén koncentráció mintegy 2%-os változása figyelhető meg.

A nagy nitrogén tartalmú metastabil ϵ fázisban a kötött nitrogén szabad állapotba való kiválásra törekszik, mert így csökkenhet energetikai állapota. Ennek eredményeként a szemcsehatárok, diszlokációk stb. mentén kezdetben atomos, majd molekuláris gáz halmazállapotú, nagy nyomás alatt lévő nitrogén válik ki. Ez a nagy nyomás válthatja ki azokat a mikro repedéseket, amelyeken át a nitridálás utáni levegőn való hűtéskor az oxigén bejuthat az ϵ fázis külső rétegébe, s ott Fe_2O_3 pórusokat képez. A pórusok megjelenése csökkenti az ϵ fázis keménységét, kopásállóságát. Az ϵ fázis porozitása függ az acél kémiai összetételétől is. A C-tartalom csökkenti a nitrogén diffúzióját, ezért elősegíti a felületi réteg N-tartalmának növekedését, így a pórusok képződését. Az acél ötvözői, amelyek csökkentik az ϵ fázis nitrogén tartalmát, csökkentik a pórusok képződését is. Az eltérő diffúzió eredménye, hogy a nemesített állapotú szerkezeti acél hajlama a porozitásra kisebb, mint az ugyanolyan összetételű normalizált acélé.

A felületi nitrid-zóna alatt elhelyezkedő ún. diffúziós zóna (belső nitridálási zóna) nitro-ferritből, vas-nitridből és az ötvöző elemek nitridjeiből áll. A nitridálás hőmérsékletén az α fázis telítődése után elkezdődik a nitridek (CrN, Mo_2N , stb.) képződése. A felületen középpontos kockarácsú nitridek koherensen kapcsolódnak az α fázishoz. A koherens határral képződő nitridcsírák képződéséhez nincs szükség felületi entalpiára, ezért a felületen középpontos kockarácsú nitridek képződése sokkal gyorsabb, mint más kristályszerkezetű nitrideké. Kis hőmérsékletű ($T < 500^\circ C$) nitridálásakor vékony („egyrétegű”) lemez alakú nitridcsírák keletkeznek, amelyek teljesen koherensek az őket körülvevő α fázissal. Nagyobb hőmérsékletű ($T \sim 550^\circ C$) nitridálásakor vastagabb (20-40 Å) lemez alakú nitridek keletkeznek. Az ilyen nitridek keletkezése a koherencia részleges megszűnéséhez vezet. Tovább növelve a nitridálás hőmérsékletét ($T > 550^\circ C$) még nagyobb (kb. 100 Å) méretű nitridek keletkeznek, s megszűnik a koherencia, elkezdődik a nitridek szferoidizációja, koagulálódása.

A nitridek növekedése az őket körülvevő szilárd oldatból való atomok diffúziója és a koaguláció (amikor is egyes nitridek más, termodinamikailag kevésbé stabilis nitridek oldása eredményeként nőnek) következménye. Minél nagyobb az acél nitridképző ötvöző elem tartalma, ill. minél hosszabb a nitridálás ideje, annál több nitrid keletkezhet. Igen gyors a nitridek csíráképződése és növekedése az alumínium tartalmú ferritben, s igen lassú a

molibdén tartalmú ferritben. Ez a különbség a két ötvöző elem eltérő diffúziós tényezőjével magyarázható, ugyanis a nitridálás hőmérsékletén az alumínium diffúziós tényezője nagyobb, mint a molibdéné, ezért az alumínium a legerősebb nitridképző ötvöző. Az acél ötvözői egymás diffúzióját is befolyásolják, ezért például a krómmal, molibdénnel és alumíniummal ötvözött acélokban (CrMoAl) a nitridek képződése lelassul, az alumínium α fázisbeli diffúziós tényezője csökkenésének következtében. További jó nitridképző ötvözőelemek például a titán, vanádium, volfrám.

A nitridálás hőmérsékletén kialakult rétegszerkezet a hűtés során tovább formálódik. A nitridálás hőmérsékletéről való hűtés során túltelítetté válik a szilárdoldat fázis, ami a diszperziós keményedéshez hasonló folyamatban γ' fázis és az ötvöző elemek nitridjeinek kiválását eredményezi. Valószínűleg a vaskarbidban is valamilyen mértékű nitrogén oldódás van, amelynek eredményeképpen $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$ és $\text{Fe}_2(\text{C},\text{N})$ keletkezhet. (Ilyen karbonitrid acélok nitrocementálásakor keletkezik. Nitridáláskor az acél cementitje telítődés után hexagonális ϵ karbonitriddé alakul.)

A nitridált rétegszerkezete

A nitridálással kialakított igen bonyolult szerkezetű réteg optikai mikroszkópon is jól megkülönböztethető két részből: a felületig terjedő, nitridekből áll mikroszkópos vizsgálatnál fehérnek látszó un. vegyületi zónából és az alatta lévő un. diffúziós zónából (vagy belső nitridálási zóna) áll.

A nitridált alkatrész tulajdonságait az alapanyag tulajdonságai mellett a nitridált réteg szerkezete, összetétele és mélysége határozza meg. Ugyanolyan vastagságú és felépítésű nitridált réteg esetén ugyanolyan tulajdonságok várhatók, függetlenül attól, hogy milyen eljárással (sófürdőben, gáznitridálással, ionnitridálással, stb.) állították elő a kérget. (Az más kérdés, lehet-e és hogyan különböző eljárásokkal ugyanolyan kérget kialakítani. Ezért érdemes röviden áttekinteni a kialakuló zónákat és azok jellemző tulajdonságait.[4]

Vegyületi zóna

A vegyületi zóna (Verbindungs-zone, vagy white layer) is általában több részből áll. Közvetlenül a felületen egy egyfázisú ϵ réteg helyezkedik el. Ez az egyfázisú réteg a telítőközeg minőségétől függően lehet: ϵ nitrid, ϵ karbonitrid, ϵ oxinitrid, ϵ oxikarbonitrid. Sajnos nem sok megbízható adat van az ϵ réteg összetétele és a mechanikai tulajdonságai közötti kapcsolatra. Gyakorlati tapasztalat, hogy a nitrogén tartalmú ϵ fázis (ϵ nitrid) általában kisebb keménységű, mint a más összetételű ϵ fázisok.

A karbonitrid ϵ fázis kevésbé rideg és nagyobb kopásállósággal rendelkezik, mint az ϵ nitrid. Az is gyakorlati tapasztalat, hogy az ϵ fázis nitrogén tartalmának növekedése okozta porozitása a keménységet és a kopásállóságot egyaránt csökkenti. Az ϵ fázis nitrogén tartalmának csökkentésére több technikai lehetőség van (például a később bemutatásra kerülő Floe eljárás).

Az ϵ fázis alatti $\epsilon+\gamma'$ kétfázisú tartomány a nitridálás hőmérsékletéről való lehűtés során keletkezik, az ϵ fázisból γ' kiválásával, ugyanis a homogén ϵ fázis tartománya a csökkenő hőmérséklettel egyre kisebb lesz. A kivált γ' mennyiségét a nitridálás hőmérsékletéről való lehűlés sebessége határozza meg. A nitridálási idő növelésével csak meghatározott ideig, s meghatározott méretig nő az $\epsilon+\gamma'$ kétfázisú tartomány. A nitridálási idő további növelése gyakorlatilag nincs befolyással ennek a tartománynak a méretére, de a felülettől való távolodáshoz vezet, miközben a porózus egyfázisú ϵ zóna vastagsága növekszik.

A felülettől legtávolabb a vegyületi zónában γ' fázisú réteg helyezkedik el. A γ' réteg egyrészt a nitridálás hőmérsékletén keletkezik, valamint a hűtés közben az α szilárd oldat csökkenő nitrogénoldó képessége miatt válik ki.

A vegyületi zóna legjellemzőbb tulajdonságai a keménység és a kopásállóság.

A vegyületi zóna keménységét általában a nitridált alkatrész felületén különböző terheléssel mért Vickers keménységgel jellemzik. Tekintve, hogy a vegyületi zóna általában igen vékony (0,010-0,025mm) és összetett szerkezetű, a felületi keménység értékek meghatározó módon függnék a keménységmérésnél alkalmazott terhelőerőtől. Mikrokeménység méréssel a porózus ϵ karbonitrid fázis 200-300 MHV, a tömör ϵ karbonitrid fázis 900-1600 MHV keménységűnek adódik. Makrokeménység méréssel meghatározott felületi keménység értékek a vegyületi zóna „átlagos” keménységei.

Ötvözetlen és gyengén ötvözött betétedzésű és nemesíthető szerkezeti acélok felületi keménysége nitridálás után 450-600 HV10. A közepesen ötvözött Cr-Mo szerkezeti acélok felületi keménysége nitridálás után 700-750 HV10 értékű, míg az olyan közepesen és erősen ötvözött acéloké, amelyek Al, V (Ti) ötvözőket is tartalmaznak 800-1100 HV10.

A nemesített állapotú acélok nitridálás utáni felületi keménysége nagyobb, mint a normalizáltaké.

Tekintve, hogy a kopás nem anyag, hanem rendszertulajdonság, a nitridált réteg kopási viselkedését nem könnyű jellemezni. Az anyagok kopásállóságára általában elfogadott jellemző az egyes kopási mechanizmusok (adhéziós, abrázív, tribokémiai, stb.) hatására a vizsgált próbán bekövetkező méret- ill. tömegváltozás. Ennek meghatározására olyan modellkopási vizsgálatok szolgálnak, amelyekkel az egyes kopási mechanizmusok külön-külön, vagy szuperponálva valósíthatók meg.

A különböző vizsgálati eredmények és a gyakorlati tapasztalatok azt mutatják, hogy csúszó- ill. gördülő súrlódásnál az adhéziót, amely „berágódás”-hoz vezet, a nitridált réteg csökkenti. (Különösen előnyös, ha minkét érintkező felület nitridált.) A nitridált felületen lényegesen kisebb a súrlódási tényező.

Abrázív kopásnál a kopás mértéke meghatározó módon függ a koptatott és koptató anyag keménységének viszonyától. Azonos módon végzett kopásvizsgálatok tanulsága szerint az ϵ fázis kopásállósága „súrlódásos” kopásnál kisebb, mint az $\epsilon + \gamma'$ réteg kopásállósága. Az ϵ fázis kopásállósága annál kisebb, minél nagyobb az N+C tartalma, ill. ennek megfelelően a porozitása.

Diffúziós zóna

A diffúziós (vagy másnéven belső nitridálási) zóna α szilárd oldatból és az alapfém, valamint az ötvöző elemek nitridjeiből áll. Ezért tulajdonságait a mátrix tulajdonságai és a nitridek minősége, mennyisége, mérete, alakja, eloszlása határozza meg. Ennek megfelelően több lehetőség van a diffúziós zóna tulajdonságainak változtatására. Például adott acél nitridálási hőmérsékletének és idejének megfelelő variálásával különböző állapotban rögzíthetjük a kiválási folyamatokat, s ennek megfelelően különböző tulajdonságokat kapunk.

A mátrix tulajdonságai meghatározó módon függnék annak ötvöző elem tartalmától. Az acél ötvözői több fémtani mechanizmussal növelik az α fázis szilárdságát. Több ötvöző hatására a mátrix nagyobb, rugalmas deformációt szenved, s ezért keményebb, mint az ugyanolyan mennyiségű egyfajta ötvöző hatására. Az ötvözők megváltoztatják az α fázis nitrogénoldó képességét is. Az α fázis keménysége annak oldott nitrogén tartalmától is függ.

Az ötvöző elemek a diffúziós zóna egyes fázisai között egyenlőtlenül helyezkednek el. Az Al és Si alapján véve a γ' fázisban összpontosul, míg az átmeneti fémek (Cr, Mo, V, Ti, stb.) elsősorban az α fázisban oldódnak.

A diffúziós zóna keménysége a nitridálás technológiai paramétereitől, s az acél ötvözőelem tartalmától függően széles határok között (500-1000 HV10) között változhat. Kisebbségi hőmérsékleten végzett nitridálással nagyobb keménységű diffúziós zóna állítható elő.

A nitridált alkatrészek és szerszámok melegszilárdsága, ismétlődő igénybevétellel szembeni ellenállása alapján véve a diffúziós zóna szerkezetétől függ.[4]

A GÁZ ÉS PLAZMANITRIDÁLÁS TECHNOLÓGIÁJA

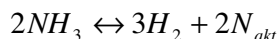
A nitridálásnak többféle technológiaváltozata van. Dolgozatomban csak a kísérletek során alkalmazott gáz és plazmanitridálást mutatom be.

A nitridálási, karbonitridálási műveletek tervezésénél egységesen elmondható, hogy néhány paramétert sarokpontként kell kezelni a gördülékeny tervezéshez és végrehajtáshoz. Ezek az alábbiak:

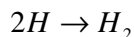
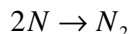
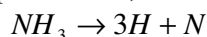
- nitrogén forrás megválasztása (ammónia vagy nitrogéngáz)
- fűtés (szükséges-e segédűtés)
- hőkezelési idő
- alapanyag összetétele
- elérni kívánt rétegvastagság[2]

A gáznitridálás technológiája

Gáznitridáláskor nitrogént leadó közegként általában részlegesen disszociált ammóniát használnak. Az ammóniát tárolhatják a kemence mellett egy erre a célra kialakított tároló rendszerben vagy különálló palackokban, melyek megfelelően kapcsolódnak a hőkezelő térhez. Az ammóniát megfelelő nyomásra redukálva, tisztítva és szárítva közvetlenül a hermetikusan zárható nitridáló térbe vezetik, ahol az a nitridálás hőmérsékletén a reakció szerint bomlik.



A nitridálást 500 és 570 °C között végzik, természetesen adott folyamathoz igazítva a pontos hőmérsékletet. Ezen a hőmérsékleten az ammónia termodinamikailag instabil állapotban van, ezért ez az egyenlet az alábbi részekre bontható szét:



A fenti egyenletekből látható, hogy a nitridálási folyamatot nem lehet a reakciótér egyszeri feltöltésével elvégezni, mert az ammónia bomlásából származó nitrogén is rövid rekombinációs idő (1-1,5s) alatt molekuláris állapotú lesz. Ezért a nitridálás során a szükséges aktív nitrogén biztosítása érdekében állandó gázáramoltatást kell fenntartani a nitridálandó darab felületén. Másik egyszerűen belátható tény, miszerint a nitrogén diffúziója a munkadarab belseje felé kizárólag atomi állapotban lévő nitrogén által valósulhat meg.

Az ammónia bomlását a reakciótérben lévő fémfelületek katalikusan aktiválják. Fontos, hogy az oxigént eltávolítsák a közegből, mert az a kezelt alkatrészek oxidációját okozná.

A nitrogén aktivitása, ami a folyamat hajtóereje az ammóniában végzett nitridáláskor az ammónia elbomlásának mértékétől (disszociációs fokától, α -tól) függ.

$$\alpha_N = K_N \frac{P_{NH_3}}{P_H^{3/2}}, \text{ ahol a } K_N \text{ a nitrogén egyensúlyi állandója, a másik két érték}$$

értelemszerűen az ammónia és a hidrogén parciális nyomása.

Az ammónia disszociációs foka a reakciótér hőmérsékletétől, nyomásától, fémfelületétől, az ammónia áramlási sebességétől függ.

A reakciótér hőmérsékletének növekedésével, állandó reakciótér nyomás és fémfelület, valamint állandó NH_3 áramlási sebesség mellett az ammónia disszociációs foka nő.

Látható, hogy a nitrogén átvitel viszonylag kicsi és a folyamat sebességét az ammónia és a hidrogén bomlása határozza meg. Emiatt a gáznitridálás folyamata nagyon hosszú, akár 120 óráig is eltarthat.

Tehát a folyamatot jól jellemezhetjük a disszociációs fokkal, viszont a fent látható képlet nem a valós értéket adja meg, hanem csak egy elméleti értéket ad, mivel az ammónia bomlásakor 3 hidrogén atom szabadul fel, az elméleti disszociációs fok pedig két atomos molekulával számol, továbbá már említettük, hogy a gáznitridálás nem végezhető el a gáztér egyszeri feltöltésével.

Így a disszociációs fok helyett egyszerűbb a nitridálási potenciál, vagyis a kemencetér nitridálás jellemzőjének a meghatározása.

$$Z = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}.$$

A nitridálási potenciál segítségével megbecsülhetővé válik a képződő réteg szerkezete és vastagsága. Ha a nitridálási potenciál értéke magasabb, akkor a felülethez közel magasabb lesz a nitrogén koncentráció, de vékonyabb réteg keletkezik. Alacsonyabb értékek esetén a nitrogén mélyebben bediffundál a munkadarabba és nem fog kialakulni vegyületi réteg.

A gáznitridálást általában gyenge túlnyomás (~500Pa) mellett végzik, amelyet megfelelő folyadék- (általában víz) zárral biztosítanak. A reakciótér változtatására ilyen esetben két alapvető lehetőség van:

- állandó magasságú folyadékszár mellett változtatják a reakciótérbe áramló ammónia sebességét,
- állandó ammónia áramlási sebesség mellett változtatják a folyadékszár magasságát.

Az ammónia sebességének növekedésével nő a reakciótér nyomása, így a reakciótérben nő az ammónia részaránya, s ez értelmezés szerint a disszociációs fok csökkenését, és a nitridálási potenciál (Z) növekedését eredményezi.

Ha állandó ammónia áramlási sebesség mellett a folyadékszár folyadék magasságának növelésével növeljük a reakciótér nyomását, akkor a reakciótérben a bomlástermékek részaránya nő, tehát az értelmezésnek megfelelően a disszociációs fok növekedését a nitridálási potenciál csökkenését eredményezi.

Állandó reakciótér hőmérséklet, nyomás és fémfelület esetén az ammónia áramlási sebességének növelésével a disszociációs fok hiperbolikusan csökken. Ez azt jelenti, hogy minden hőmérséklethez, nyomáshoz és reakciótér fémfelülethez tartozik olyan ammónia áramlási sebesség, amit tovább növelve a disszociációs fok gyakorlatilag nem változik.

A reakciótér fémfelülete katalizátorként hat az ammónia bomlására. A fémfelület katalitikus hatása annak állapotából (felületi érdesség, a felület fémtani állapota) is függ. Állandó reakciótér hőmérséklet, nyomás és állandó ammónia áramlási sebesség mellett a fémfelület növelésével nő az ammónia disszociációs foka.

A reakciótér fémfelülete a nitridálandó alkatrészek, szerszámok, (nitridálandó betét), valamint a kemence megfelelő tartozékainak (retorta, tartó-, függesztő-készülék, stb.) felületéből tevődik össze.

A kemence tartozékok katalikus hatása a használat során változik, hisz azok az ismétlődő nitridálások alatt szintén nitridálódnak. Ezért a berendezésre jellemző állandó érték csak megfelelő üzemeltetés után alakul ki.

A kemence-tartozékok cseréje utáni nitridálásnál ezért a korábbi technológiai paramétereket módosítani kell.

Szerkezeti acélok nitridáláshoz adott hőmérsékleten a 1. táblázatban szereplő disszociációs fok értékek ajánlottak [4].

1. táblázat Különböző hőmérsékleten ajánlott disszociációs fok értékek

Nitridálás hőmérséklete, °C	NH ₃ disszociációs foka, (α_v), %
500-520	20-40
520-540	30-50
540-570	40-65

A nitridálás hőmérsékletét a szükséges rétegmélység és felületi keménység függvényében kell kiválasztani. Vékony, nagy keménységű kérgék, kisebb; vastagabb, de kisebb keménységű kérgék nagyobb nitridálási hőmérsékleten állíthatók elő.

A vegyületi zóna keletkezési feltételeit a nitridáló atmoszféra „hígításával” is befolyásolhatjuk. Hígító gáznak általában N₂, H₂, N₂+H₂, valamint Ar-t használnak. A hígító gázok hatása eltérő: a nitrogén például vastagabb, a hidrogén vékonyabb vegyületi zónát eredményez.

Emiatt fontos a pontos hőmérséklet meghatározása, mert a kívánt rétegvastagságot optimális időtartam alatt célszerű elérni, anélkül, hogy a fém alapszerkezetét vagy alaptulajdonságait megváltoztatnánk.

A nitridálandó munkadarabokat úgy kell elhelyezni a kemence reakcióterében, hogy a nitridálandó felületeken örvénymentes gázáramlás valósuljon meg.

Gáznitridálást általában retortás aknás kemencékben végzik. A retortában elhelyezett (vagy felfüggesztett) alkatrészek körül a nitridáló gázt ventillátorral keringetik. A megfelelő gázáramlás és a kielégítő hőmérséklet egyenletesség $H/D=1,5-2$ értéknél (ahol H a retorta magassága, D a retorta átmérője) érhető el a legkönnyebben. A hermetikusan záródó retorta fűtése különböző (villamos, gáz, olaj) módon oldható meg, a reakciótér hőmérsékletét $\pm 5^\circ\text{C}$ pontossággal kell szabályozni.

A nitridálás hőmérsékletéről – a robbanásveszély elkerülése végett – zárt retortával hűlnek a nitridált darabok 200°C-ig áramló ammónia vagy nitrogén gázban, majd a retortát nitrogénnel való öblítés után lehet nyitni, s a további hűtés levegőn végezhető. Az ilyen üzemmenet mellett viszonylag hosszú technológiai idők adódnak, s a kemence kihasználása sem kedvező.

Ha a kemencében stabilan elhelyezett retorta helyett két darab cserélhető retortát használnak, az üzemeltetés, az energia költségek számottevően csökkennek, a kemence kihasználtsága is javul. Ilyen esetben a nitridálás befejezése után az egyik retortát hűtőgödörbe helyezik, a másik, munkadarabokkal megtöltött retortát esetleges előmelegítés után az üzemi hőmérsékletű hevítőtérbe téve meggyorsítható a felfűtés sebessége.

Az alkatrészen kialakuló nitridált réteg vastagsága és szerkezete a nitrogén adszorbeálódásának és diffúziójának eredményeként alakul ki.

Adott fémtani állapotú anyag nitridálásakor a szokásos technológiai paraméterek nem számottevően befolyásolják a nitrogén diffúzióját. Ezért a réteg szerkezetét a nitrogén adszorpciójával lehet szabályozni.

Az ammóniához adagolt oxigén az ammónia disszociációjánál keletkező hidrogén egy részét kémiaiilag lekötí, ezáltal a nitridálási potenciált (Z) növeli. (ld előbb) A nitridáló atmoszférában az oxigén tartalmat egy oxigén analízátor szabályozza.

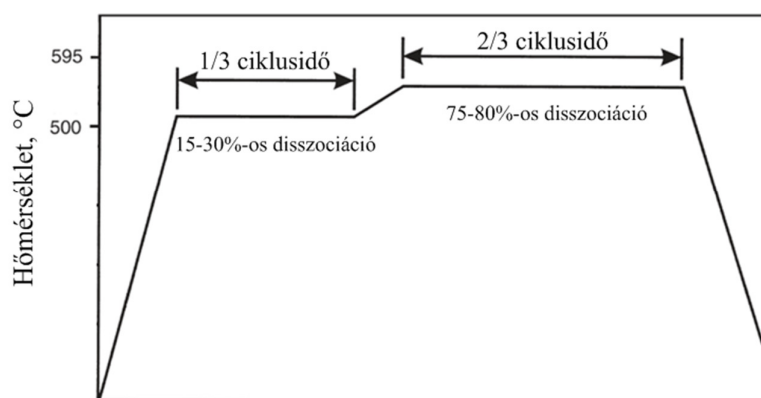
A rövididejű, ill. gáz-karbonitridálással ($t < 10\text{h}$) 0,01-0,02 mm tömör, kedvező kopási és korróziós tulajdonságokkal rendelkező vegyületi zónát lehet előállítani, de a nitridált réteg mélysége viszonylag kicsi. Ezért nagyobb felületi terhelésnek kitett alkatrészeknél a nitridált

réteg megfelelő alátámasztásáról a nitridálást megelőző hőkezelés célszerű megválasztásával kell gondoskodni.[2][4]

Floe eljárás

Az egylépcsős eljárás során a hőmérséklettartomány 495-525°C és az ammónia gáz disszociációs foka (nitrogénre és hidrogénre való bomlásának mértéke) 15-30%. Ez az eljárás egy rideg, nitrogénben gazdag réteget, vagyis vastag fehér réteget eredményez a nitridált alkatrész felületén.

Nagy keménységű, vastag (0,5-0,6 mm) kérgék szerkezeti acélokon un. kétlépcsős nitridálással állíthatók elő. Az első lépés a ugyanaz mint az egylépcsős eljárásnál. A második fázis lehet az első fázis nitridálási hőmérsékletén vagy növelhető a hőmérséklet 550 - 565°C-re, viszont akármelyik hőmérsékleten a disszociációs fokot a második lépésben 65-80%-ra (inkább jellemzően 75-80%-ra) növelik [2][3].



3. ábra A Floe eljárás [2]

A Floe eljárás célja egy vékonyabb vegyületi réteg kialakítása és egy mélyebb diffúziós zóna létrehozása. Ezáltal a vegyületi réteg tulajdonságai javíthatóak.

Az eljárás során először 'aktiválják' a felületet nagyobb nitridálási potenciállal (hogy vasnitrideket képezzenek a felületen), aztán pedig alacsonyabb nitridálási potenciál mellett biztosítják a rétegnövekedést. Ily módon nagyobb rétegmélység érhető el csökkentett vegyületi réteg vastagsággal, vagy egyes esetekben annak kialakulása nélkül.

Karbonitridálás gáz közegben

A hagyományos (NH_3 -ban végzett) gáznitridálás előnyeinek megtartása mellett a kezelési idő lerövidítésére, a vegyületi zóna tulajdonságainak (különösen kopásállóságának) javítására végzett technológiai fejlesztés eredményeként számos un. rövididejű gáznitridálási eljárás alakult ki.

A karbonitridálás ugyanolyan termokémiai eljárás, mint a nitridálás olyan szempontból, hogy az eljárás hőmérséklete az acél ferrites tartományába esik. Ezáltal a kedvezőtlen nagyfokú torzulások elkerülhetőek és egy kedvezőbb, jobb anyagtulajdonságokkal rendelkező fázis keletkezik ϵ -nitrid helyett az ϵ -karbonitrid. Ez a fázis sokkal kopásállóbb és kevésbé rideg. Olyan esetekben, amikor viszonylag kis felületi terhelés mellett nagy kopásállóságot, s megfelelő kifaradási határt akarunk előállítani, ammónia és karbon tartalmú gázkeverékben

560-580°C-on 1-6 órás nitridálással megfelelő réteg nyerhető. Ez a réteg rendkívül jó kopási és súrlódási tulajdonságokkal rendelkezik, ahogy már említettük.[5]

A hőkezelési eljárás elvi folyamata nem különbözik a nitridálás folyamatától, két dolgot említhetünk meg, ami lényeges különbség a nitridálás és a karbonitridálás között, hogy karbonitridálásnál a gázkeverékhez karbontartalmú gázt is adnak például szén-dioxidot vagy metánt, valamint a folyamat hőmérséklete egy kicsit magasabb. (500-550 °C helyett, 560-700 °C)

Számos előnye van a karbonitridálásnak műszaki és gazdaságossági szempontból is. A gazdaságossági előnyök már akkor nyilvánvalóak voltak, mikor az eljárást kifejlesztették, ugyanis elsődlegesen a gáznitridálás nagyon hosszú kezelési idejét próbálták csökkenteni. A karbon bevezetésével kialakuló ϵ -karbonitrid fázis pedig nagyon jó anyagtulajdonságokkal rendelkezik. Ezzel a fázissal kialakuló vegyületi réteg abrazív kopásállósága nagyon jó, sokkal jobb a kifáradási jellemzői, valamint korrózióálló képessége is nagyságrendekkel megnő. Továbbá a hőmérséklet miatt, - hogy nem lépünk át az ausztenites tartományba – az alapanyagba nem fog karbon diffundálni, mivel az ferrites állapotban van, ezáltal karbonnal már telített. Tehát a vegyületi réteg egyfázisú lesz, a már említett ϵ -karbonitrid. Emiatt is jobb tulajdonságokkal rendelkezik a karbonitridálás és az általa kialakult vegyületi réteg.

Az 570°C körüli hőmérsékleten az ammóniához adagolt különböző karbontartalmú gázokkal (endo-, exogáz, $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, stb.) való nitridáló eljárások különböző márka-, ill. kereskedelmi elnevezésekkel (Deganit, Nitroc, Nikotrállás, stb.) vagy egyszerűen csak karbonitridálás (egyes esetekben „rövididejű gáznitridálás”) elnevezéssel kerültek a műszaki köztudatba.

Plazmanitridálás

Az egyik legkorszerűbb nitridáló eljárás a teljesen automatizálható plazma vagy másnéven ionnitridálás, amely közvetlenül a gyártósorba is beépíthető.

Az ionnitridálást az 1920-as években kezdték el kifejleszteni, de ipari alkalmazása a '70-es években terjedt el, mint a hagyományos gáznitridálás alternatívája. Az eljárást folyamatosan fejlesztették, az elmúlt 25 évben a mikroprocesszorok használata a folyamat ellenőrzése, szabályozása révén lehetőséget biztosít a mérnököknek a nitridált réteg mikroszerkezetének módosítására, a kívánt tulajdonságok elérése érdekében. A plazmakisülés megjelenésével a felülettechnológiákban egy környezetre csaknem ártalmatlan technológia vált elérhetővé [2][3][7].

Egy tipikus plazmanitridáló rendszer egy vákuumkamrából, energiaforrásból, szabályozó/vezérlő rendszerből, vákuumrendszerből, támogató munkakészülékekből, fűtő és hűtőrendszerből áll. Vákuumban nagyfeszültségű elektromos energiát használnak plazma képzésére, amin keresztül a nitrogén ionok felgyorsulnak, hogy a munkadarabnak ütközzenek. Ez az ionbombázás felmelegíti a munkadarabot, tisztítja a felületet, és biztosítja az aktív nitrogént. A kezelés előtt a nitridálandó alkatrészeket megtisztítják a zsírtól, olajtól, szennyeződéstől vagy oxidoktól, melyek akadályozhatnák a nitrogén diffúzióját a plazma eljárás alatt. Az alkatrészeket ekkor a vákuumkamrába helyezik (töltik), melyet ezután lezárnak.

A plazmanitridálás folyamata

Plazmanitridáláskor a nitridálandó darabot vákuum tartályba, attól villamosan elszigetelve katódként kapcsolva helyezik el. Kezdetben a karmát kiürítik: a tartályból a levegőt vákuumozással eltávolítják, 0,1-0,2 kPa-ra csökkentve a gáznyomást, majd argongázt vezetnek a kemencébe. A katód (munkadarab) és az anód (a tartály fala) között 1000 V körüli feszültséget keltve (erős elektromos mező generálódik a kamrán belül) elvégzik a katód-

porlasztásos tisztítást. Az argon atomok amelyek elektronokkal ütköznek, ionizálódnak. Így a pozitívan töltött argon részecskék felgyorsulnak és a munkadarab felületét bombázzák. Ezt a fázis úgy tekinthető, mint egy fokozott tisztítása a munkadarab felületének a tényleges felületkezelés előtt. Emellett a nagysebességű ionok általi bombázás a kezelésre kerülő fémek felmelegítését szolgálja, ezért elősegíti a diffúziót az eljárás alatt. [6][9]

Ezután feltöltik a tartályt technológiai gázzal (N_2 , N_2+H_2 , stb.) (kb, 1 kPa), majd beállítva az üzemi nyomást (0,2-2 kPa), s az ehhez tartozó üzemi feszültséget (400-1000 V) elvégzik a nitridálást. Az elektromos térben a pozitív töltésű gázionok (nitrogén, ammónia) nagy sebességgel csapódnak a munkadarab felületére, miközben azt 470-580°C-ra hevítik. Az ütköző ionok egy része a munkadarab felületéről vasat „robbant” le. Ahogy a nitrogén ionok visszatérnek atomos állapotba egy fotont emittálnak, ami látható fénykissüléssel jár, ez adja a technológiára jellemző lilás színt. A vasatomok a plazmában az igen reakcióképes nitrogénnel egyesülve vasnitrideket alkotnak, amelyek a darab felületére egyenletes réteggént lecsapódnak, a mozgási energiájuk hővé alakul. Ez a hőmennyiség egyedül vagy segédűtés alkalmazásával a nitridálási hőmérsékleten tartja a betétet.. A felületen kialakuló nagyobb nitrogén koncentráció hatására a diffúzió segítségével megindul a korábban ismertetett rétegeképződés.

A rövid nitridálási idő (akár 15-30 min) után a darabok vákuumban hűlnek a környezeti hőmérsékletig. Ez a hűtési sebesség viszonylag gyors, mert ionnitridáláskor csak a munkadarabok melegszenek fel, a vákuum tartály hűtve van.

A nyomás, a hőmérséklet, a gázkeverék összetétele, az egyenáramú feszültség és a gázáramlás mind módosíthatják a kialakuló rétegvastagságot és más jellemzőjét a kisülésnek. Tipikusan nagy vastagságú kisülés idézhető elő nagyobb hőmérsékleten, alacsonyabb nyomáson, nagy hidrogén koncentrációjú gázkeverékkel, nagyobb egyenáramú feszültséggel és áramlással. A kívánt kisülés vastagság 6 mm körül van, de a lyukakkal vagy hornyokkal rendelkező alkatrészek esetén vékonyabbra kisülésekre lehet szükség.

Plazmanitridált acélok mikroszerkezete és tulajdonságai

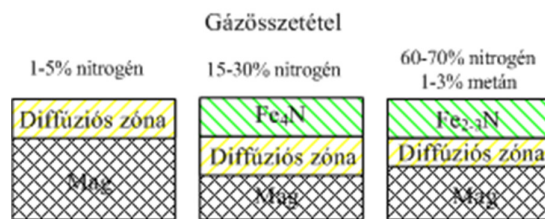
A mikroszerkezet általában jellemezhető a felületen lévő vegyületi réteg és az alatta fekvő diffúziós zóna által. A vegyületi réteget fehér rétegnek is nevezik, - ahogy az már említésre került -, mert fehérnek látszik a polírozott és maratott keresztmetszeten. A plazmanitridáláskor rendszerint a fehér réteg nem éri el az 5 μ m-es vastagságot. Összehasonlításuképpen gáz nitridáláskor a vegyületi réteg 50 μ m vastag is lehet [2][7].

A fehér réteg azon a területen van, ahol ϵ ($Fe_{2-3}N$) és γ (Fe_4N) intermetallikus vegyületek képződtek. Mivel a karbon segíti az ϵ képződést az anyagban, metánt adnak a folyamatban használt gázhoz, ha ϵ réteget kívánunk elérni. Ha a karbontartalom a folyamat során a gázban nagyobb, mint 3%, akkor teljesen megakadályozza a nitridképződést, elősegítve az Fe_3C képződését. Összehasonlításuként a hidrogén katalizálja a Fe_2N képződést. Kis mennyiségű oxigén a folyamatgázban nincs hatással a vegyületi réteg képződésére.

Plazmanitridáláskor nitrogéngázt (N_2) használnak ammónia (NH_3) helyett, amit a gáz nitridálásnál használnak. . A N_2 gáz disszociációja révén nascens nitrogén keletkezik a plazma kisülésben. A nitridálási potenciál pontosan felügyelhető a folyamatgáz N_2 tartalmának szabályozása által. Gáznitridálásnál ez az ammónia disszociációjának szabályozhatósága, és ezáltal a változó nitridálási potenciál eredményezi a kétfázisú vegyületi réteg képződését, amely tartalmaz ϵ ($Fe_{2-3}N$) és γ (Fe_4N) intermetallikusokat is.

Tipikusan a $Fe_{2-3}N$ képződik a külső felületen és az Fe_4N a diffúziós zóna határán. Ez a kettős fázis hátrányos, mert elsődlegesen porózus természetű és másodsor azért, mert gyenge az adhézió a fázisok között és ezeknek a fázisoknak különböző hőtágulási tényezőjük. Plazmanitridáláskor a nitrogén százalékos arányának szabályozása lehetővé teszi az egész

nitridált réteg pontos meghatározását és összetételének ellenőrzését, és meghatározhatjuk, hogy az egyfázisú réteg ϵ vagy γ legyen vagy teljesen megakadályozzuk a fehér réteg kialakulását, ahogy a 4. ábrán is látható.



4. ábra Rétegszerkezet plazmanitridáláskor [6]

Nehézségek

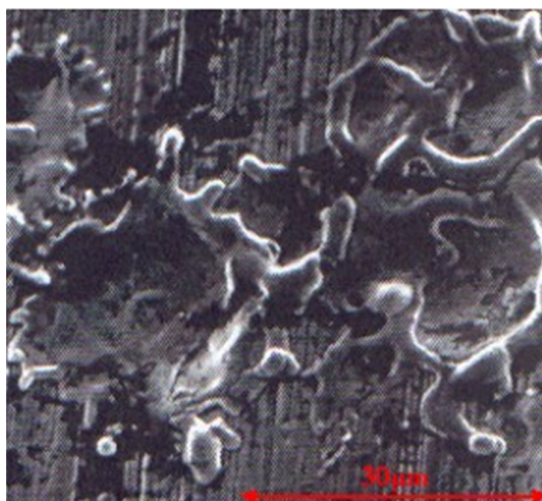
A plazmanitridálás alkalmazása során néhány nehézség is felmerül [2][10]. Azonban fontos elmondani, hogy az összes nehézség kiküszöbölhető aktív ernyős plazmanitridálás alkalmazásával [10]. Ez a technológia azonban nem képezi a TDK tárgyát.

Üregkatód hatás (HCE)

Ez a jelenség akkor következik be, amikor bonyolult alakos tárgyakat plazmanitridálnak mély furatokkal, különösen zsákfuratokkal, amelyek megakadályozzák a szabad gázmozgást a munkadarab körül. Ez túl-ionizációhoz vezethet a furatban, ahol a gáz bezáródott, és ez ellenőrizetlen hevüléshez vezethet. Az elért hőmérséklet rendszerint nem elég magas, hogy olvasszon, de okozhat lokalizált szerkezet- és/vagy tulajdonság változást, ami hatással van az adott felület terhelhetőségére az alkalmazás során. Ezért az üregkatód hatások reprodukálhatósági kérdéseket ébresztenek és az ipari alkalmazásokban nagy gondot jelentenek. A furat mérete, a munkagáz nyomása és a plazma áramsűrűsége mind befolyással vannak az üregkatód hatás kialakulására.

Ívképződés

Az ívképződés egy lokalizált területen, az alkatrész felületén okozhat extrém nagy helyi hőmérsékletet, helyi olvadást és/vagy anyagkifröcsögést idézve elő ebből a pontból a felületen. Egy komolyabb ívképződés az alkatrészen selejtet eredményezhet. Az olyan alkatrész esetében, - amely egészen csekély mértékben szenvedte ezt el -, is szükség lehet időigényes és költséges utómunkálatokra. Az ívképződést okozhatja nemfémes zárványok jelenléte a munkadarab anyagában.



5. ábra Ívképződés nyoma a felületen [6]

Különböző eszközöket fejlesztettek ki arra, hogy detektálni tudják az ívet annak keletkezésekor, amely azzal jellemezhető, hogy hirtelen éles növekedés van az áramerősségben és hasonló feszültségesés is. Az ív elfojtási eszközök hirtelen lezárják a plazmába az energiát, mielőtt gyorsan újra engedik a hőkezelést folytatódni. Az egész eljárás, a detektálástól a lekapcsolásig az energia újraalkalmazásáig azon a területen körülbelül 60ms-ig tart és ezért relatíve kis hatással van a kezelési időre, de mivel néhány ívképződés bekövetkezhet, az ívelfojtás költségét számításba kell venni.

Az ívképződés csökkenthető impulzusenergia segítségével. Az alkalmazott áram nem folyamatos mint egy tisztán egyenáramú nitridálásnál, hanem impulzusos egyenáram energiát használnak. Majdnem azonos metallurgiai szerkezetek és tulajdonságok jönnek létre a kezelt alkatrészekben, és emiatt ez a technológia egész széles körben használt. Az egyenáram és az impulzusáram ugyanolyan rétegmélységet hoz létre hasonló kezelési idő alatt és gáz összetétel mellett.

Élhatás

További nehézségek adódnak az éles sarkokat tartalmazó vagy bonyolult/ komplex geometriájú alkatrészeknél. Az úgynevezett sarokhatás jöhet létre, ami látható elszíneződés az alkatrész felületén.

Egyenetlen hőmérséklet a kamrán belül

A szabványos plazmanitridáló kemencékben, az alkatrészeket körülvevő plazmát használják közvetlenül azok felmelegítésre. Azonban a nagy, kereskedelmi kemencékben, főleg ha teljesen meg vannak töltve, majdnem lehetetlen biztosítani azt, hogy a hőmérséklet ugyanolyan legyen a betéten kívül és annak közepén, ahol valószínűsíthető, hogy nagyobb lesz. Az ilyen körülmények problémát okoznak az iparnak, mivel eljárás hőmérsékletének precíz szabályozása kell ahhoz, hogy biztosítsák az eljárás megbízhatóságát és ismételhetőségét. Azért hogy csökkentsék ezt az egyenetlenséget, számos segédhőforrással rendelkező kemencét fejlesztettek ki és használnak most is rendszeresen.

A jellemző rétegmélységek 75μm-0,75mm-es skálán vannak 70 HRC keménységet elérve. Emellett a legalacsonyabb hőmérséklet, amelyen a kezelés elvégezhető 340°C, amely tovább csökkent minden minimális, gáznitridáláshoz kapcsolódó torzulási problémát. [3]

AZ ELVÉGZETT KÍSÉRLETEK

A nitridálás elméletének megismerése után gáz és plazmanitridált próbatestek nitridált rétegének mikroszkópi képét és mikrokeménységét vizsgáltam. Ebben a fejezetben bemutatom a kísérleteket és azok eredményeit.

A kísérletek leírása

A gáz közegű nitridálás a Miskolci Egyetem Mechanikai Technológiai Tanszékén, míg a plazmanitridálás a Marosvásárhelyi Plasmaterm SA vállalatnál készült. A méréseket a Mechanikai Technológiai Tanszéken végeztem.

A kísérleteket két anyagminőségen végeztük: C45 nemesíthető, ötvöztelen acélon és 16MnCr5 gyengén ötvözött betétedzésű acélon. Az anyagok szabványos összetétele a 2. táblázatban olvasható:

2. táblázat A kísérletek során használt anyagok kémiai összetétele

C45 anyagminőség

C	Si	Mn	Egyéb
0,45	0,3	0,7	-/S=0,03

16MnCr5 anyagminőség

C	Si	Mn	Cr	Egyéb
0,17	0,3	1,2	0,9	-/S=0,03

A két anyagminőség esetében kialakítottuk a nitridálás előtt a szívós magszerkezetet. C45 anyagminőség esetében nemesítés történt 860°C-os ausztenitesítéssel és 580°C-os megeresztéssel. Ily módon kialakult a szferoidites szövetszerkezet. A 16MnCr5 anyagminőség normalizálva volt 860°-on, így szövetszerkezete ferrit-perlit lett.

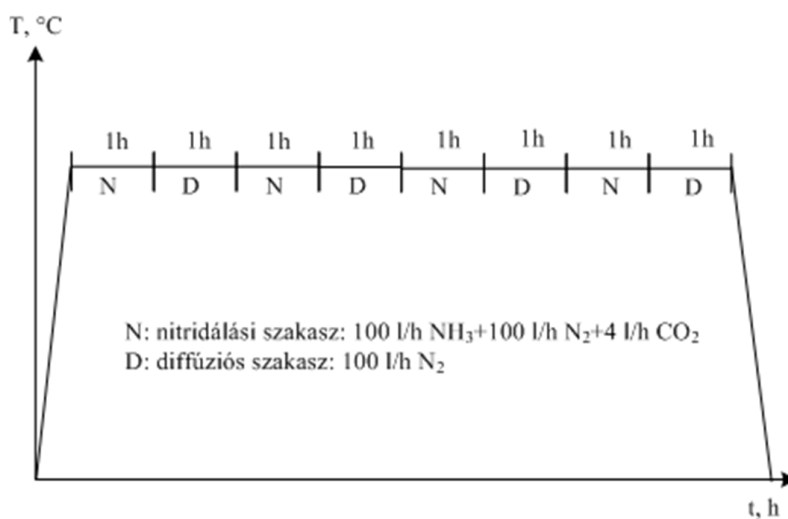
A kísérletek során plazma és gáznitridálás is történt, az alkalmazott technológiai paramétereket a 3. táblázat tartalmazza.

Gáz karbonitridáláskor az alkalmazott gázkeverék: 100 l/h NH₃+100 l/h N₂+4 l/h CO₂

Gáz karbonitridáláskor a Floe eljárás során a használt kemence kialakítása és vezérléstechnikai okokból nem az irodalmi összefoglalóban bemutatott módon került megvalósításra az aktív (nitridálási) és a diffúziós szakasz: mindkét hőmérsékleten az aktív szakaszban a teljes gázkeverék áramlott a kemencébe, míg a diffúziós szakaszban csak nitrogéngáz. Az eljárás hőmérséklet-idő diagramját mutatja a 6. ábra.

3. táblázat Az alkalmazott technológiai paraméterek

Jel	Technológia		Hőmérséklet	Idő
1	Plazma	Nitridálás	515	3óra
2	Plazma	Nitridálás	515	7óra
3	Plazma	Karbonitridálás	570	2óra
4	Plazma	Karbonitridálás	570	3óra
5	Gáz	Karbonitridálás	560	10óra
6	Gáz	Karbonitridálás	525	8óra
7	Gáz	Karbonitridálás	560	8óra, Floe
8	Gáz	Karbonitridálás	525	8óra, Floe



6. ábra Az alkalmazott Floe eljárás

Eredmények

Az elvégzett hőkezelések után a minták ketté vágtuk, majd befogóba helyeztük. Mivel a nitridált próbadarabok felülete igen kemény, a nitridált felület mellé rézlapot helyeztünk a befogáskor, hogy megakadályozza a réteg károsodását a csiszolatkészítés közben.

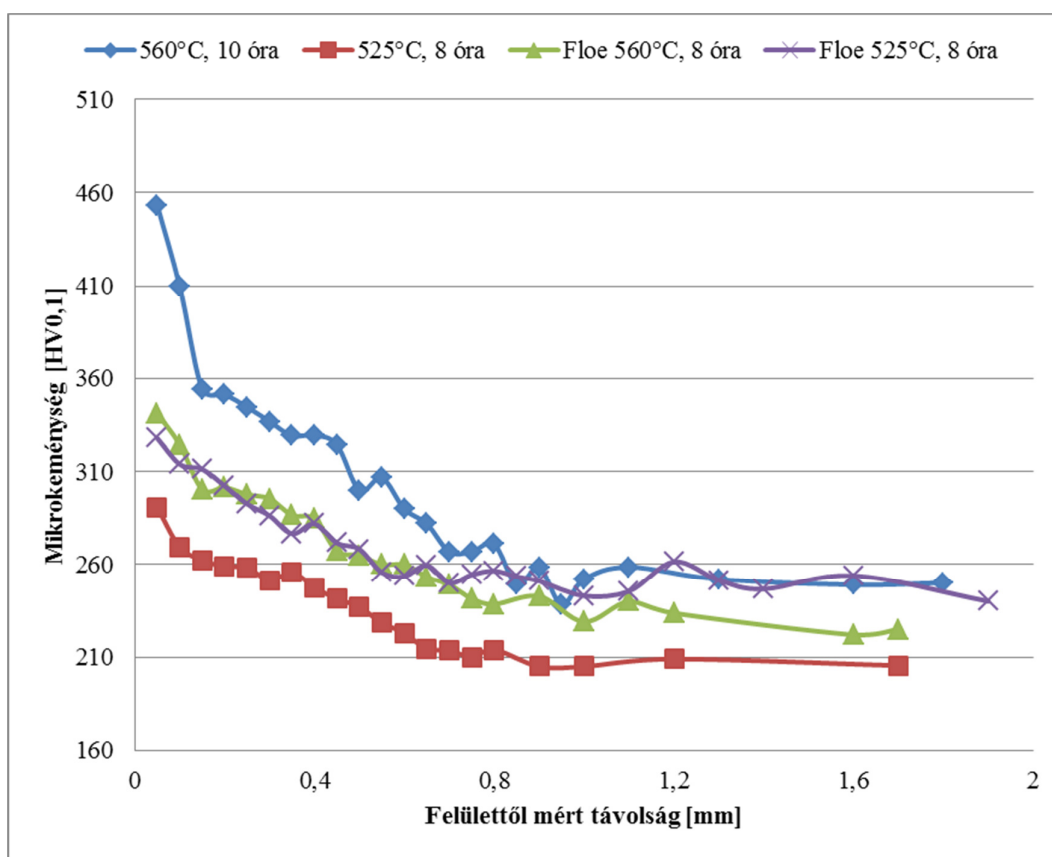
A mikroszkópi csiszolatok készítése során a darabok csiszolva, polírozva, majd maratva lettek 2%-os Nitallal. Az így előkészített darabokon mikroVickers keménységmérést végeztem, 100g-os terhelő erővel, 10s-os terhelési idővel. Minden ábrázolt eredmény 3 mérés átlaga.

A vegyületi réteg mélysége a mikroszkópi csiszolaton egyértelműen látszik. A diffúziós zóna mélységének meghatározásakor a határ 300HV_{0,1} volt, ennél az értéknél lett kijelölve nitridált réteg mélysége.

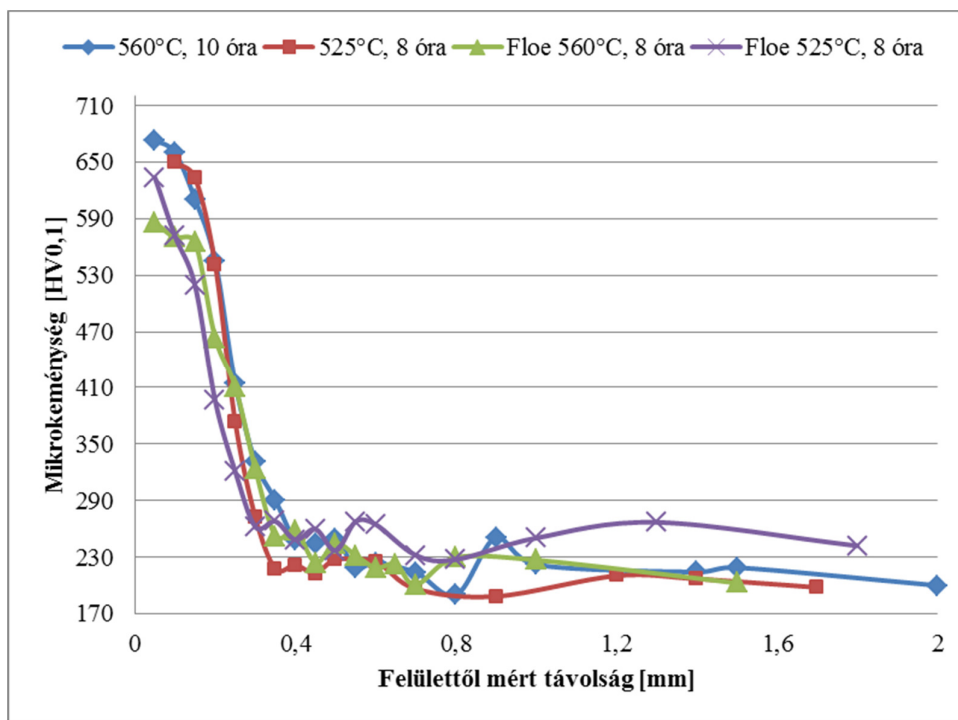
Meg kell jegyezni, hogy a keménységmérések során az alapanyag keménységének elérésekor sem volt teljesen azonos a mérhető keménység. Ez az ingadozás abból ered, hogy a mikroVickers keménységmérés során a gyémántgúla egyes esetekben ferrit, más esetekben perlit szemcsébe szúrt bele, és így a mért keménység nagy szórást mutatott, mivel nem átlag, hanem helyi keménységértéket adott..

Gáznitridálás

A próbatesteken végzett mikrokeménység mérések alapján kapott eredményeket gáznitridálás esetében C45 anyagminőség esetében a 1. diagram, 16MnCr5 anyagminőség esetében a 2. diagram mutatja.



1. diagram C45-ös anyagminőség mikrokeménysége, gáznitridálás

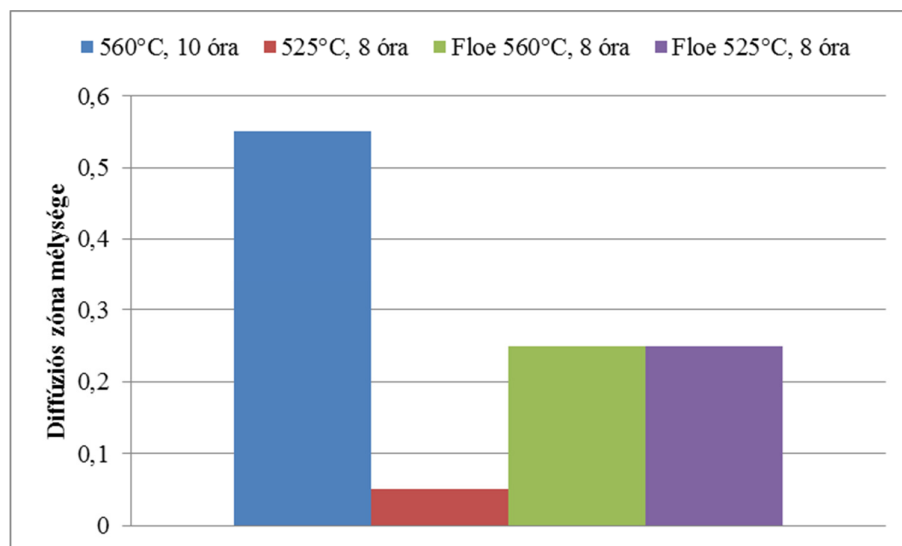


2. diagram 16MnCr5-ös anyagminőség mikrokeménysége, gáznitridálás

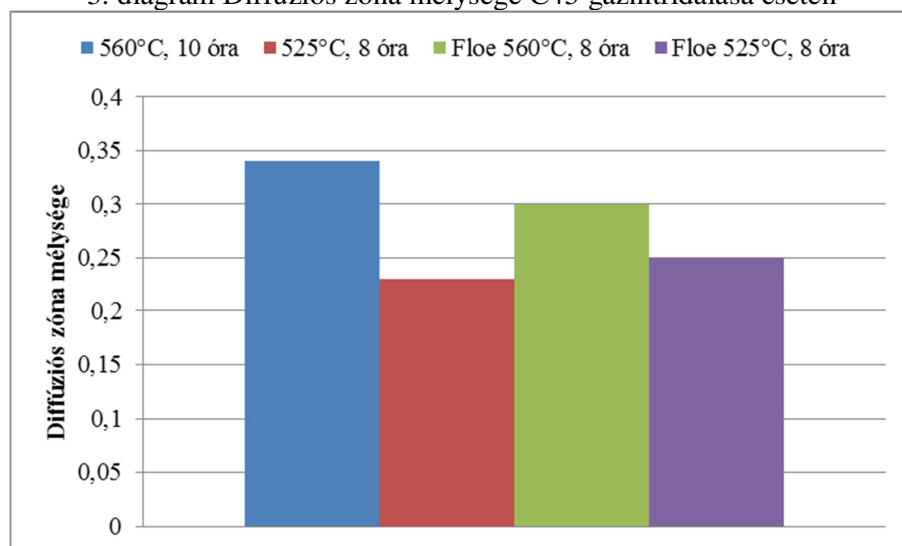
A C45-ös anyag esetében a nitridálás során elért keménységnövekedés nem túl jelentős, hiszen a maximális keménység nem éri el a 460 HV_{0,1}-t. Ez azzal magyarázható, hogy a 16MnCr5 acél esetén a nitridképző ötvözők megkötik a nitrogén atomokat, azokkal kemény nitrideket képeznek, míg C45 esetén szinte egyedül a vas képez nitrideket, így a diffúziót nem gátolja semmi.

Közös jellemző mindkét anyag esetén, hogy a Floe eljárással végzett hőkezelés esetén mélyebb rétegekben is magasabb keménység értékeket kapunk, mint az egylépcsős hőkezelésnél. Továbbá mindkét anyagminőség esetében elmondható, hogy a Floe eljárás alkalmazásával csökken a diffúziós zóna maximális keménysége.

A kapott keménység értékek függvényében megvizsgálható a diffúziós zóna mélysége, a mikroszkópi kép alapján pedig megállapítható a vegyületi réteg vastagsága.



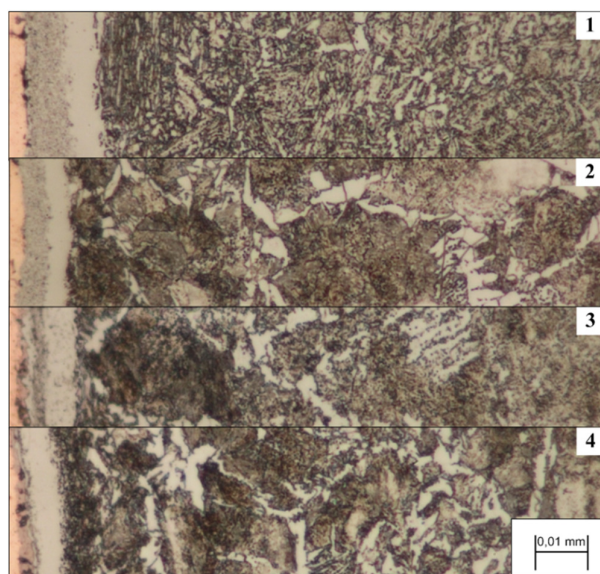
3. diagram Diffúziós zóna mélysége C45 gáznitridálása esetén



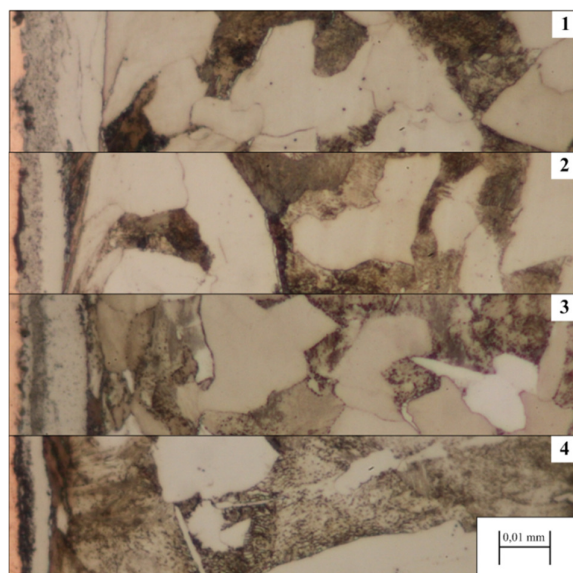
4. diagram Diffúziós zóna mélysége 16MnCr5 gáznitridálása esetén

C45-ös anyag esetén a rétegnek a mélysége igen csekély, hiszen kis mértékű keménységnövekedés következett be az anyagban. Ez látható már a keménységgörbénél is mivel a 220-240 Vickers alapkeménységnél alig magasabb, 360-380 microVickers keménységet kaptunk.

16MnCr5 esetén a diffúziós zóna mélysége az egylépcsős karbonitridálás esetében kisebb, mint C45 esetén, azonban hangsúlyozni kell, hogy a maximális keménysége a diffúziós zónának jóval nagyobb. A kisebb rétegmélység lehetséges oka, hogy a nitridképző ötvözők lassítják a nitrogén diffúziójának mértékét.

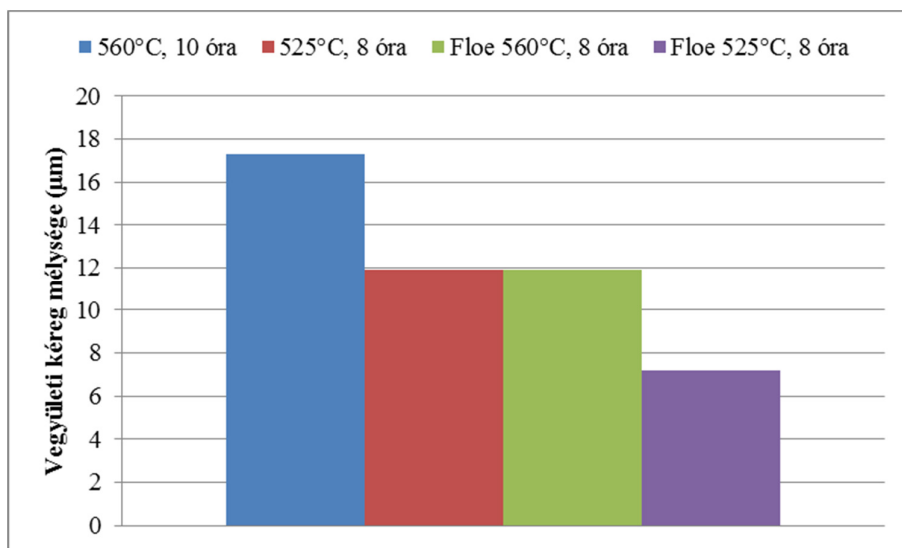


7. ábra Mikroszkópi kép, C45 anyagminőség, gáznitridálás

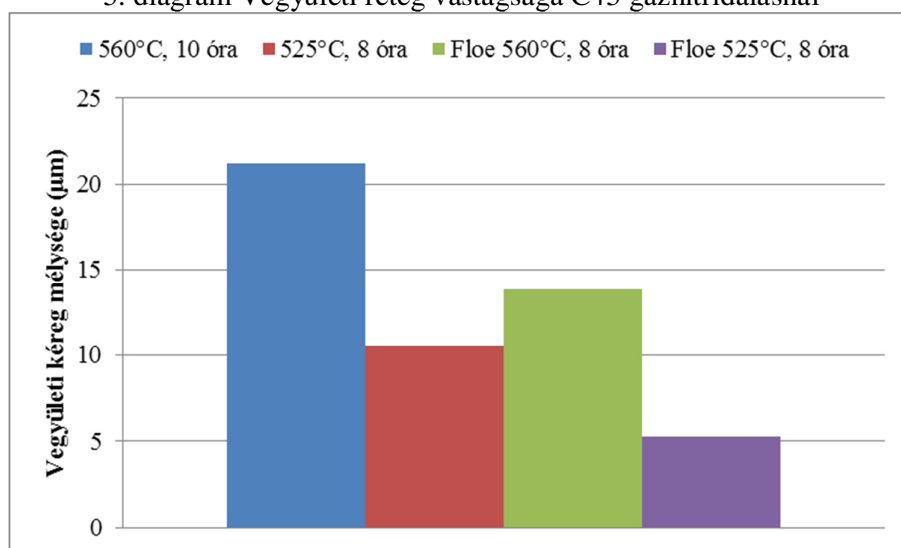


8. ábra Mikroszkópi kép, 16MnCr5 anyagminőség, gáznitridálás

A vegyületi réteg vastagságánál is alátámasztják a kapott eredmények az elméleti magyarázatokat. A két anyagminőség összehasonlítása esetén - mind a mikroszkópi képeken (7. és 8. ábra), mind a leolvasott értékek alapján készült diagramokon (5. diagram és 6. diagram) - látható, hogy a 16MnCr5 acél esetében – amely nitridképzőt tartalmaz – egylépcsős eljárásakor nagyobb a vegyületi réteg vastagsága.

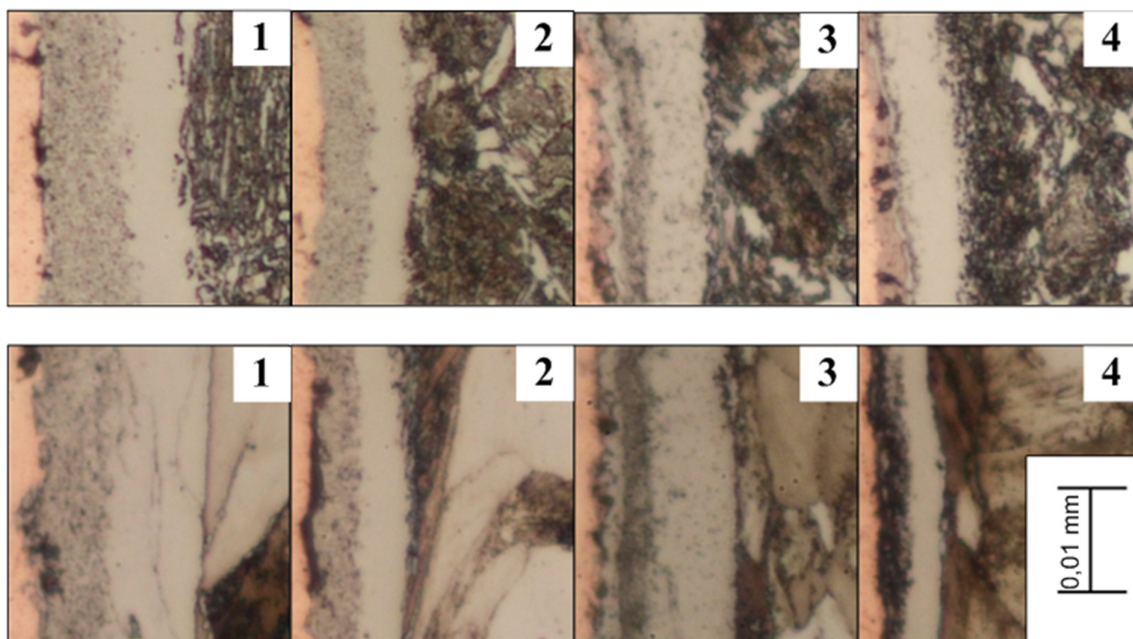


5. diagram Vegyületi réteg vastagsága C45 gáznitridálásnál



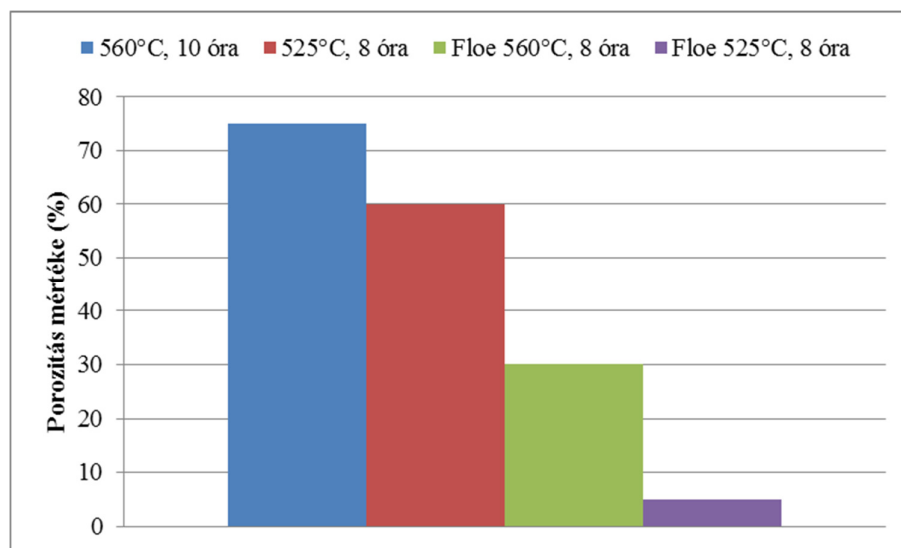
6. diagram Vegyületi réteg vastagsága 16MnCr5 gáznitridálásnál

Technológiai oldalról vizsgálódva bebizonyosodik, hogy a Floe eljárással kezelt daraboknál valóban kisebb vegyületi réteg vastagságot kapunk, mint az egylépcsős eljárásnál. 525°C-nál az egylépcsős eljárásnál a réteg vastagsága 8-12µm, Floe eljárásnál ez az érték mindössze 5-7µm. A Floe eljárás másik előnye, hogy a vegyületi réteg porozitása is lényegesen kisebb lesz, amely a mikroszkópi képen is jól megfigyelhető. A felnagyított mikroszkópi képeken (9. ábra) jól látható a vegyületi réteg és annak porozitása.

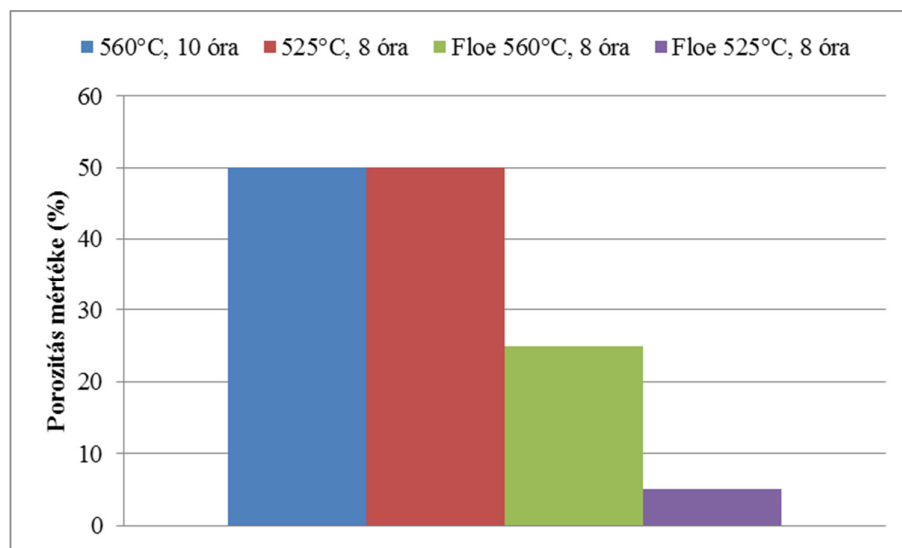


9. ábra A vegületi kéreg porozitása

Ez a 7. diagramon és a 8. diagramon leolvasható: a porozitás mértéke jelentősen csökkent a Floe eljárás alkalmazásával.



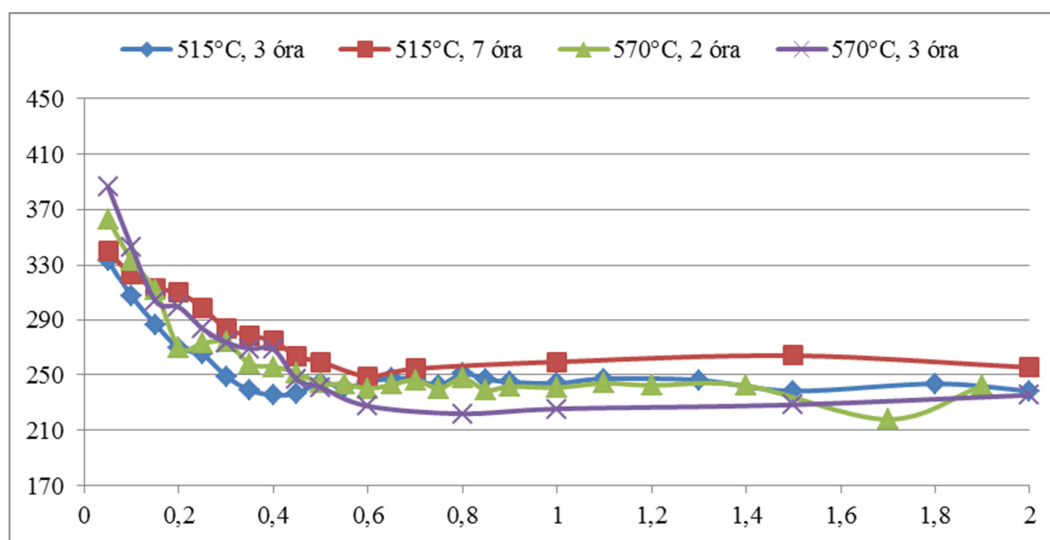
7. diagram C45 porozitása, gáznitridálás



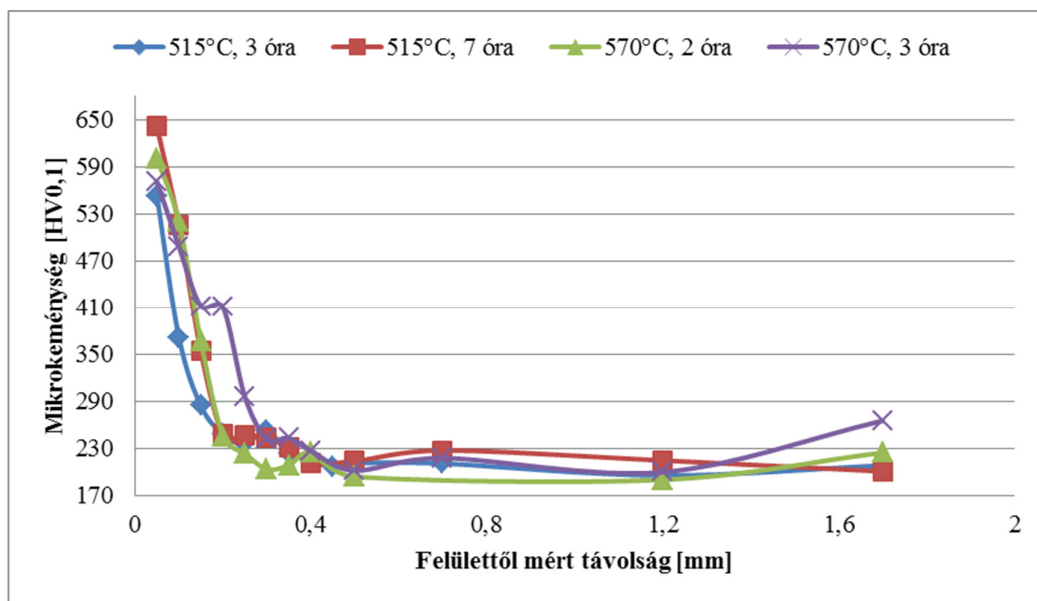
8. diagram 16MnCr5 porozitása, gáznitridálás

Plazmanitridálás

A próbatestek plazmanitridálással elvégzett hőkezelése után a keménység görbéit mutatja C45 anyagminőség esetében a 9. diagram, 16MnCr5 anyagminőség esetében a 10. diagram.



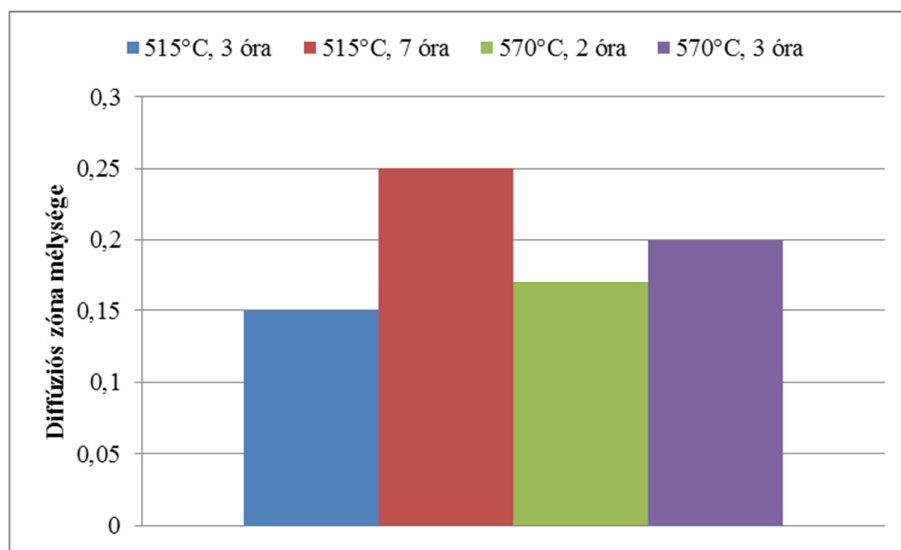
9. diagram C45-ös anyagminőség plazmanitridálás utáni keménységgörbéje



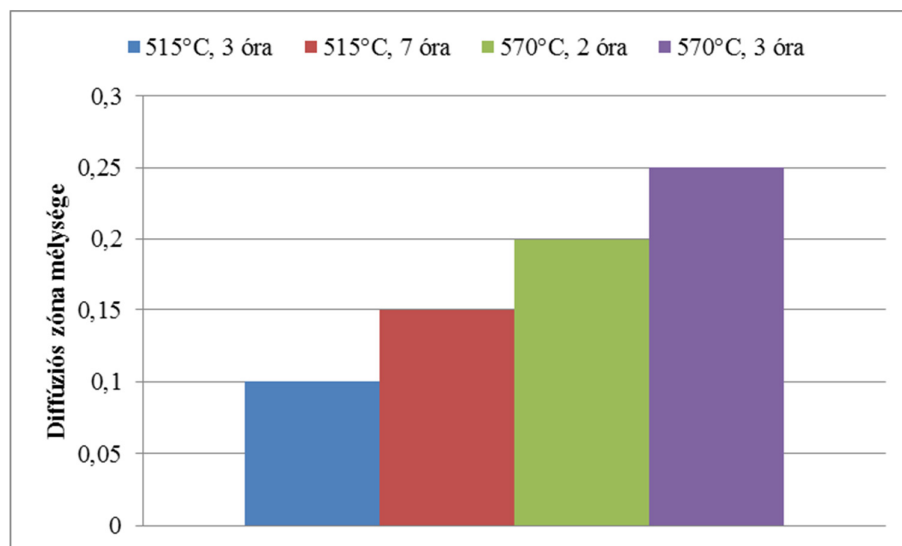
10. diagram 16MnCr5 anyagminőség plazmanitridálás utáni keménységgörbéje

Plazma(karbo)nitridálás esetén hasonló eredményeket kaptunk, mint gáz karbonitridáláskor, de ki kell hangsúlyozni, hogy ezek a hőkezelések rövidebb ideig tartottak. Ennél az eljárásnál a két anyagnál közel azonos a keménységgörbék lefutása, tehát a nitrogén anyagba való bediffundálása hasonlóan ment végbe. Természetesen a 16MnCr5 esetében sokkal nagyobb keménység értékeket kaptunk az ötvözőelemeknek köszönhetően.

Ezen eljárásnál is kijelölhető a diffúziós zóna és megállapítható a vegyületi réteg vastagsága.



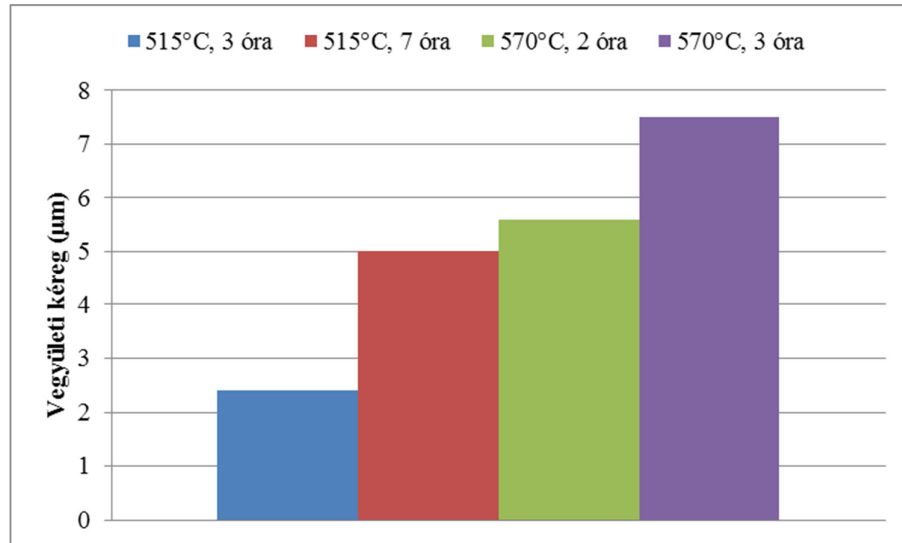
11. diagram C45 anyagminőség diffúziós zóna mélysége, plazmanitridálás



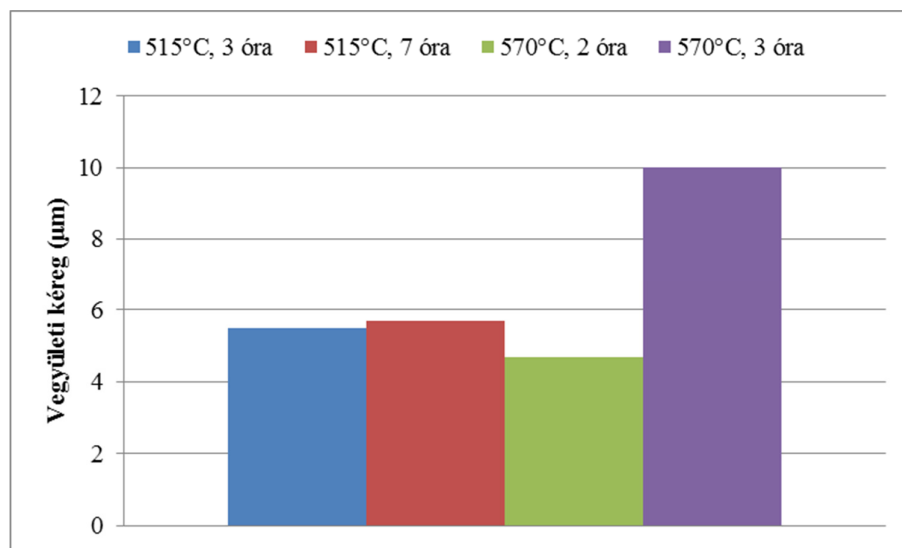
12. diagram 16MnCr5 anyagminőség diffúziós zóna mélysége, plazmanitridálás

A két anyagminőség összehasonlításakor hasonló megállapítást tehetünk alacsonyabb hőmérsékletű plazmanitridálás esetében is, miszerint a rétegvastagságok különbsége azzal magyarázható, hogy az ötvözetlen acél esetén a diffúziót nem lassítja semmi, amíg 16MnCr5 esetén az ötvözők gátolják a diffundálást. Magasabb hőmérsékleten azonban már nem áll fent ez a jelenség. Fontos azonban kiemelni, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten nitridálás volt, míg magasabb hőmérsékleten karbonitridálás.

A vegyületi réteg vastagságát a 13. diagram valamint 14. diagram mutatja.



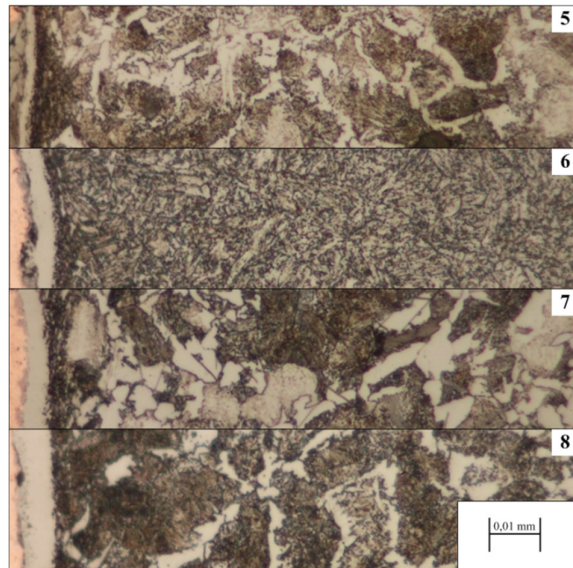
13. diagram C45 vegyületi réteg vastagsága, plazmanitridálás



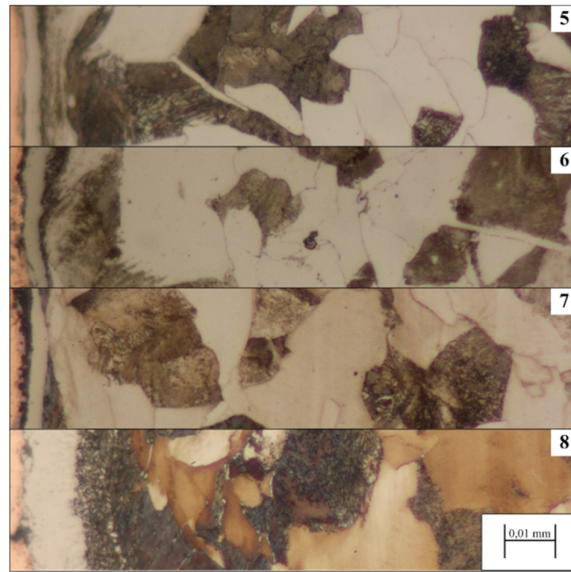
14. diagram 16MnCr5 vegyületi réteg vastagsága, plazmanitridálás

A vegyületi réteg vastagsága egyenes arányban változik a hőmérséklet és az időtartam növelésével. Plazma karbonitridálás esetén a vegyületi réteg vastagságát a technológiai paraméterek mellett a gázkeverékben lévő CO_2 is befolyásolja, mivel az így képződő ϵ -karbintridben található karbon fajlagos térfoga is hatással van a réteg vastagságára.

A legfontosabb előnye a plazmanitridálásnak a rétegszerkezet szempontjából, hogy a vegyületi réteg minden esetben porozitásmentes volt. Ez jól látszik a mikroszkópi képeken is (10. és 11 ábra).



10. ábra Mikroszkópi kép, C45 anyagminőség, plazmanitridálás



11. ábra Mikroszkópi kép, 16MnCr5 anyagminőség, plazmanitridálás

A kísérletek eredményeinek összefoglalása

Az eredmények kiértékelésénél megvizsgáltam a mikrokeménységet, a kialakult vegyületi és diffúziós zónákat és ezek alapján a technológiákon belüli eltéréseket. Minden eredményre az eljárási sajátosságok és anyagminőségből eredő különbségek alapján lehet magyarázatokkal szolgálni.

A magasabb hőmérsékleten elvégzett hőkezelések mindig nagyobb rétegmélységet eredményeztek, mint az alacsonyabb hőmérsékletű eljárások. A hőkezelés idejének hőmérséklet növelése is a rétegmélység növekedésével jár.

Összefoglalva a vizsgálati eredményeket a tapasztalataim teljes összhangban vannak az előzetesen bemutatott elméleti ismeretekkel.

A GÁZ ÉS PLAZMANITRIDÁLÁS ÖSSZEHAISONLÍTÁSA

A hőkezelések folyamatai és technológiai folyamatosan fejlődnek és a mai napig vannak lehetőségek a fejlesztésre és az újításokra, így a termokémiai kezelések is folyamatos vizsgálatok, kísérletek tárgyai.

A plazmanitridálás technológiája is például több évtizedes múltra tekinthet vissza, mégis a mai napig számos publikáció szól a folyamatai változtatásairól és fejlesztéséről és ezzel párhuzamosan egyre inkább háttérbe kerül a gázközegű nitridálás technológiai fejlesztése.

A technológiai újítások és folyamatainak korszerűsítése mellett egyre inkább előtérbe kerülnek a környezetvédelmi és gazdaságossági szempontok is. Ez alól a gyártástechnológiai berendezések sem kivételek. Egyrészt foglalkoznak azzal, hogy a termékek előállításához szükséges energia- és anyagszükséglet minél minimálisabb legyen a profit maximalizálása céljából, másrészt pedig a vállalatok és minden egyén együttes célja a környezetünk védelme és minél további megőrzése az utókor számára, ami nem képzelhető el másképp, minthogy globálisan és nemzetközi szinten összefogva cselekedjünk, mivel a környezetszennyezés nem ismer országhatárokat.

Ennek egyik példája a sófürdős hőkezelések háttérbe szorulása, melyek veszítettek alkalmazásuk elterjedtségéből környezetvédelmi okokból, mivel nagyon költséges a folyamat során keletkező mérgező anyagok semlegesítése és a járulékos utómunkálatok is költségigényesek. Emiatt a gáz- és plazmanitridáló eljárásokat használják manapság a legtöbbet.

Nemzetközi kezdeményezések foglalkoznak a környezet védelmével, mivel a globális környezeti változások egyre fenyegetőbbek és egyre égetőbb kérdéseket vetnek fel. Ezt a feltevést alátámasztja, hogy ezek a nagyfokú változások okozói minden bizonnyal az emberek.[11]

Szakirodalmi adatok

Először szeretném összefoglalni, hogy a szakirodalomban milyen adatokat találtam a két technológia gazdaságosságára és környezetkárosító hatására vonatkozóan.

A 4. táblázat a technológiák tömör összehasonlítását tartalmazza. Jól rendszerezetten láthatóak már korábban részletezett különbségek. Az egész kemence fűtése helyett csak a munkadarabokat szükséges felmelegíteni. Továbbá ammónia helyett nitrogéngázt használ a plazmanitridálás nitrogén forrásként. A hőkezelés szabályozhatósága és irányítása is egyszerűbb, részben a folyamatok automatizálása miatt. A nitrogéngáz használata miatt nagyon kevés a környezetre káros gázok kibocsátása az eljárás során, ami a munkavégzési körülmények jelentős javulását eredményezi.

4. táblázat A gáz és plazmanitridálás technológiájának összehasonlítása [11]

	Plazmanitridálás	Gáz karbonitridálás	Gáznitridálás
Atmoszféra	Gáz (vákuumban)	Gáz (atmoszférikus nyomáson)	Gáz (atmoszférikus nyomáson)
Kezelhető acélok	Minden acél	Minden acél	Minden acél
Nitridálási hőmérséklet	623K	823-853K	773-803K
Fűtési mód	Plazmakisülés közvetlenül a darabon	Kemencén kívüli fűtőtesttel	Kemencén kívüli fűtőtesttel

	Plazmanitridálás	Gáz karbonitridálás	Gáznitridálás
Hőntartási idő	15min-100h	15min-30h	< 200h
Nitogénforrás	N ₂ + H ₂ keveréke	NH ₃ gáz, RX gáz	NH ₃ gáz
Szelektív hőkezelés	egyszerű	nehéz	nehéz
Folyamat szabályozhatósága	Töltet, áram és feszültség szabályozása. Könnyű	Ammónia disszociációs foka szabályozható. Körülményes	Ammónia disszociációs foka szabályozható. Körülményes
Hőkezelés utáni torzulás	kicsi	nagyobb	nagyobb
Hőkezelés utáni tisztítás	nem szükséges	szükséges	nem szükséges
Munkavégzési körülmények	nagyon jó	nem jó	nem jó
Vegyületi kéreg porózussága	nem porózus a kéreg	közepesen porózus	erősen porózus
ε és γ' réteg kialakulásának szabályozhatósága	lehetséges	nem lehet	nem lehetséges
Gáz fogyasztás	kevés	sok	sok
Energiafogyasztás	kevés	sok	sok

Költségek

A különböző technológiák leírásánál, ismertetésénél és a próbatesteknél megfigyelt különbségek alapján általános és szembetűnő különbségeket tudunk felfedezni. Ezen differenciák mozgatórugója a világ és a technológiák folyamatos előrelépése a fenntartható fejlődés szolgálatában. A telepítési költségektől eltekintve, mivel ez nem képezi a dolgozat témáját a fajlagos költségekkel foglalkozom az összehasonlítás során.

A hőkezelések fejlődésében fontos szempont volt a gazdaságos tervezés, folyamat kivitelezés, ugyanúgy, mint minden más termelési folyamatnál. Így a nitridálás is hosszú időn keresztül jutott el mai szintjére, ahol már olyan berendezések és eljárások vannak ipari használatban, amelyek segítségével minimális utómunkálatra és kevesebb technológiai időre van szükség egy-egy darab megmunkálására. A hosszadalmas gázközegű nitridálásról át lehetett térni a karbonitridálásra, mely lerövidítette a hőkezelési időtartamot és egyben lényegesen jobb tulajdonságokkal rendelkező felületi réteget hozott így létre. Továbbá a kevert gázáram használat a mai napig megmaradt, mivel műszaki szempontból ez pozitív változásokkal járt és akár élettartam növekedést is biztosíthat egyes alkatrészeknek.

A tudomány fejlődésével új lehetőségek nyíltak meg a fejlesztők előtt, így például a vákuum használata egyre gyorsabban és széleskörűen elterjedt. Emiatt a plazmanitridálás már fejlődésének elején nyilvánvalóvá tette, hogy nemcsak gazdaságossági, de környezeti szempontból is sokkal hatékonyabb, mint a gázközegű hőkezelések. A plazmanitridálás előnyeit ismertetve élesen nem lehet határt szabni azon tulajdonságai között, hogy melyek csak tisztán környezeti és tisztán gazdaságossági előnyök. A két szempontot integráltan lehetne a legegyszerűbb bemutatni, de akkor fennállna az a veszély, hogy valamelyik ismerv kevesebb figyelmet kapna, és mégsem válna láthatóvá a folyamat előnye.

A plazmanitridálás gazdaságossági előnyei a gázkezegű nitridálással szemben [11]:

- nagyságrendekkel kevesebb gázáram szükséges
- sokkal rövidebb a hőn tartási idő
- nem használ ammóniát (helyette más szénhidrogén gázokat, melyek kevésbé veszélyesek)
- a gázkeverék sokkal változatosabb lehet
- a kemence kihasználtsága is gazdaságosabb
- a folyamatok vezérléséhez nem szükséges sok szakképzett irányító
- az ellenőrzés automata vezérlésű (pl. PLC)
- a kemence egész térfogata helyett csak a munkadarabok hőmérsékletét kell szabályozni, ezáltal erre is kevesebb energiát kell fordítani.
- a munkadarabok előzetes felület tisztításánál nem szükséges olyan nagy fokú alaposság, zsírtalanítás

Környezetre gyakorolt hatás

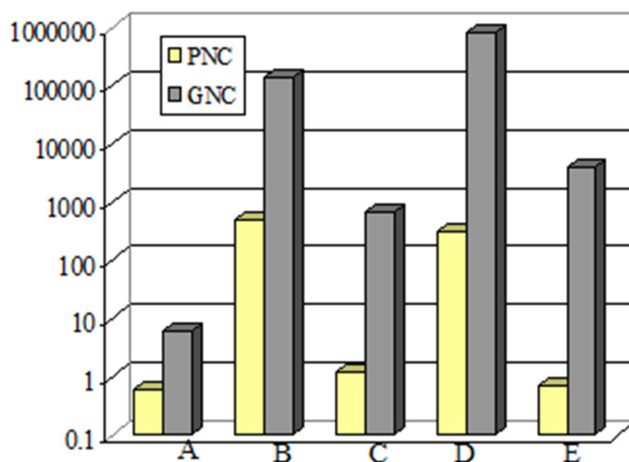
A másik nagyon fontos szempont, melyet már említettem, a környezet védelme. Nem hiába nyernek egyre nagyobb teret maguknak a környezetkímélőbb eljárások, újítások. Ezzel az irányzattal teljesen egybeesik a plazmanitridáló eljárások elterjedése. Körültekintően megvizsgálva a folyamatokat szinte nincs olyan ismerv vagy tulajdonság, mely a gázkezegű nitridálás használata mellett szólna, nem beszélve a gazdaságosságról, de azt már az előző fejezetben kifejtettem. Most a környezetre gyakorolt hatás, vagyis a javuló tendenciák és kisebb anyag- és energiaigények konkrét megvalósulásait foglalom össze:

- a gázszükséglet lecsökkenése nemcsak gazdasági szempontból kedvező, hanem környezeti szempontból is, mivel így kevésbé terheli a környezetet és ezáltal nincs szükség olyan nagy anyagigényre
- a folyamatokhoz nitrogén forrásként nem ammóniát használnak, hanem más kevésbé veszélyes szénhidrogén gázokat
- a hőntartási idő nemcsak sokkal kevesebb, hanem plazmanitridáló eljárások során csak a munkadarab melegszik fel, a légtér és a kemence nem melegszik fel a hőkezelési hőmérsékletre, ezáltal kisebb a rendszer entalpiája
- a plazmanitridálás alacsony nyomáson megy végbe, mely sokkal ártalmatlanabb, mint a magasabb nyomáson végzett hőkezelés, továbbá ha a folyamat során hiba lép fel, akkor gyorsan és biztonságosan leállítható, ezzel is csökkentve a baleset veszélyét
- mivel plazmanitridáláskor a munkadarabok fűtésekor is tisztul a darabok felülete így az előzetes esetleges vegyi tisztítást, zsírtalanítást el lehet hagyni és helyette egyszerű gőztisztítást alkalmazni

A plazma-karbonitridálás (PNC) és gázkezegű karbonitridálás (GNC) összehasonlítását mutatja be környezetvédelmi szempontok szerint, konkrét adatokkal a 11. ábra.

A plazmanitridálás számos pozitív tulajdonsága mellett meg kell említeni, hogy a munkadarabok felmelegítése nagy mennyiségek vagy bonyolult geometria esetén nehezen kivitelezhető, de a problémát sikerült kiküszöbölni segédfűtés és más számítógép vezérelt programok alkalmazásával, de ez sajnos nem része a dolgozatnak. Továbbá a modern automata vezérlésnek és technikáknak köszönhetően a plazmanitridáló eljárások úgynevezett önjavítókká váltak, mivel az eljárás kialakulása során felmerült problémák (pl. élhatás,

ívképződés) a változtatható egyenfeszültség és frekvencia révén megoldhatóak és ezzel párhuzamosan olyan biztonságossá és kontrolálhatóvá válnak a folyamatok, hogy a baleset vagy nagyobb anyagi kár keletkezésének valószínűsége szinte minimális.[12]



12. ábra Plazma- és gáz-karbonitridálás összehasonlítása az energia-felhasználás és környezetvédelmi szempontok szerint (A) felhasznált gáz mennyiség, m³/h; (B) teljes karbon-emisszió, mg/m³; (C) NO_x kibocsátás, mg/h; (D) maradék karbon-tartalmú gázok kibocsátása, mg/h; (E) maradék NO₂ gáz-kibocsátás, mg/h [13]

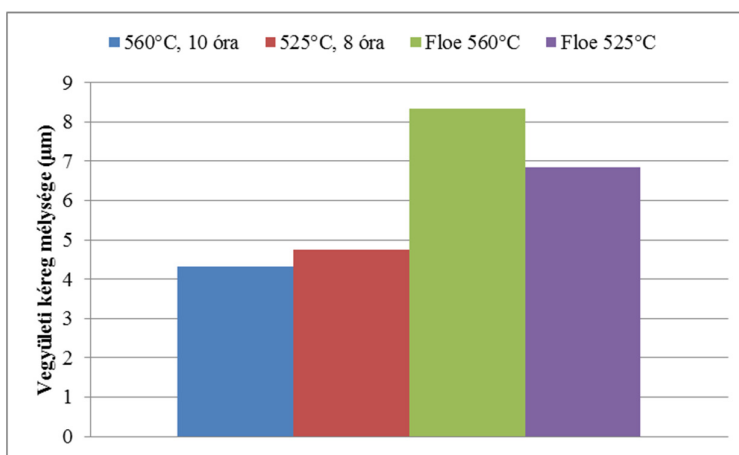
Az 5. táblázat a gázfelhasználást mutatja gáz és plazma közegű nitridálás esetén. A teljes gázigényeket és ennek részeit hasonlítja össze. Az összehasonlítás az anyagokon közel egyforma vegyületi kéreg és diffúziós zóna kialakulása esetén lehetséges. Ez alapján jól látható, hogy plazma közegű eljárás esetén nagyságrenddel kisebb az energia igény. Ez a gazdaságosság abban rejlik, hogy plazmanitridálás esetén a kemencetér egyszeri feltöltésével biztosítani tudjuk az eljárás egész időtartamára a gáz szükségletet. Ez gáznitridálásnál nem valószínűsíthető meg, mivel ott folyamatos gázáramoltatást kell biztosítani.

5. táblázat A gáz és plazmanitridálás gázfelhasználásnak és gázkibocsátásnak összehasonlítása [11][12]

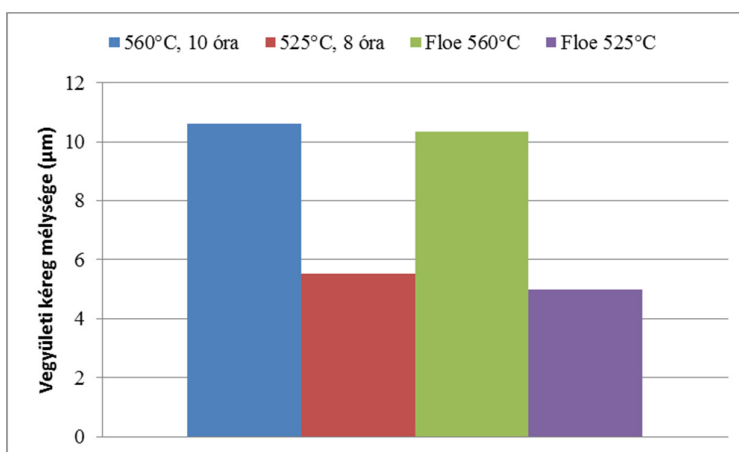
	Plazma	Gáz	Csökkenés (%)
Teljes gáz felhasználás (m ³ /h)	0,60	6,00	90,00
Teljes gáz kibocsátás CO/CO ₂ által (mg/h)	504,00	137253,00	99,63
Teljes NO _x gázmennyiség (mg/h)	1,20	664,00	99,82
Kimenő karbontartalmú gázok (mg/h)	302,00	823518,00	99,96
Kimenő NO _x gázok (mg/h)	0,72	3984,00	99,98

Kísérleti eredmények

Az elvégzett kísérleti eredmények alapján is szeretném összehasonlítani a gáz és a plazmanitridálást. Ahhoz, hogy minél hitelesebb legyen az összehasonlítás olyan technológiaváltozatok összehasonlítását célszerű összevetni, amelyeknél a kialakult réteg (a vegyületi réteg és a diffúziós zóna mélysége) megegyezik, vagy legalább nagyon hasonló nagyságú. Nagyon fontos elmondani újra, hogy a plazmanitridálás során kialakult vegyületi réteg porozitástól mentes volt, míg a gáznitridálás során még a Floe eljárás alkalmazása során is maradt porozitás a vegyületi rétegben. Mivel a porózus réteg keménysége kisebb, kopási tulajdonságai jóval kedvezőtlenebbek, így az összehasonlítás előtt kiszámoltam, hogy mekkora gáznitridálás esetében a porozitásmentes vegyületi réteg magassága, és ezt hasonlítottam össze a plazmanitridálás eredményeivel. A porozitásmentes vegyületi réteg vastagságát úgy számoltam ki, hogy a teljes vegyületi réteg magasságát megszoroztam a mikroszkópi kép tanulmányozása alapján megállapított porozitási arány 1-ből levont értékével.

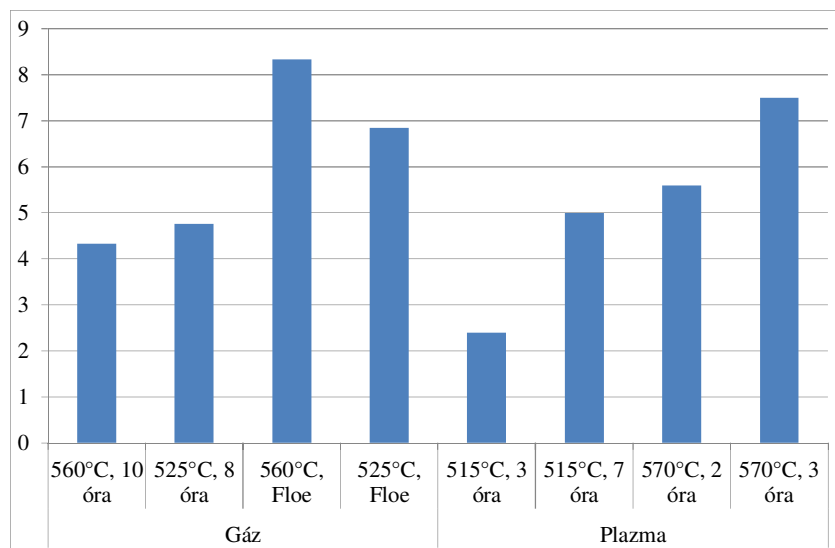


15. diagram A porozitásmentes vegyületi réteg mélysége gáznitridáláskor, C45 anyagminőség

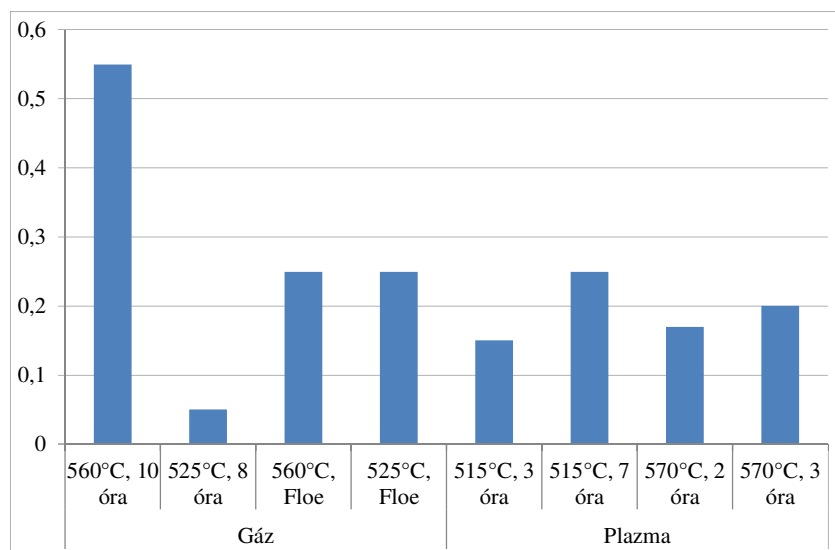


16. diagram A porozitásmentes vegyületi réteg mélysége gáznitridáláskor, 16MnCr5 anyagminőség

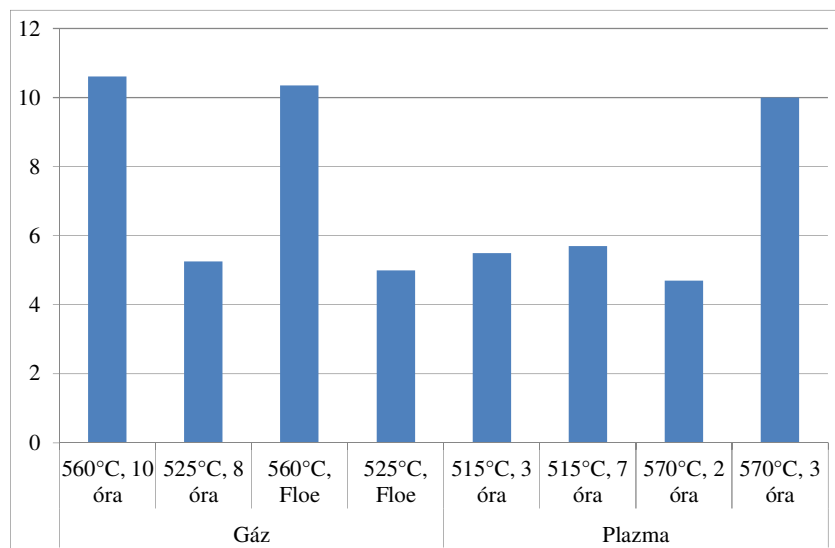
Az összehasonlítás megkönnyítése érdekében egy-egy diagramban foglaltam össze a vegyületi kéreg és a diffúziós zóna mélységek értékét a két anyagminőség szerint.



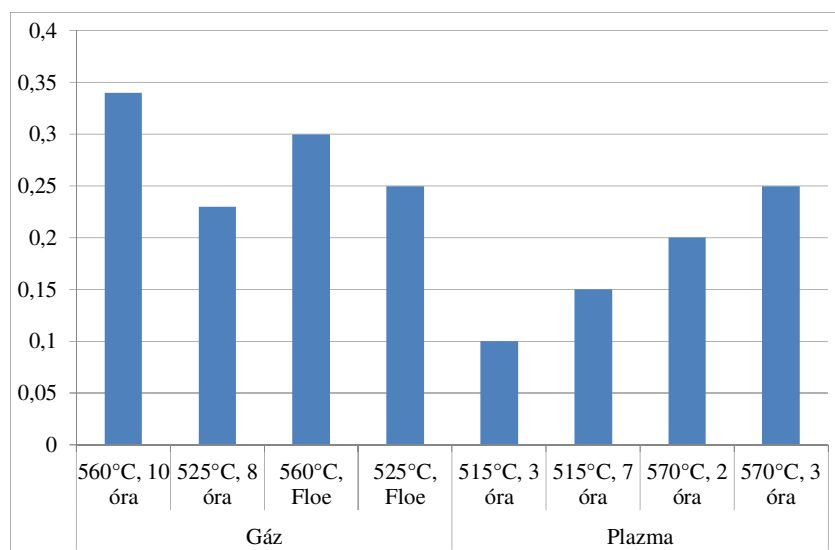
13. ábra C45 anyagminőség, vegyületi réteg mélysége



14. ábra C45 anyagminőség, diffúziós zóna mélysége



15. ábra 16MnCr5 anyagminőség, vegyületi réteg mélysége



16. ábra 16MnCr5 anyagminőség, diffúziós zóna mélysége

Az összehasonlítás eredményeképpen azt kaptam, hogy az alábbi esetben van a legnagyobb hasonlóság a vegyületi réteg és a diffúziós zóna mélységében:

- C45 anyagminőség esetében az 560°C-on végzett Floe eljárás és az 570°C-on végzett 3 órás plazmanitridálás
- 16MnCr5 anyagminőség esetében az 525°C-on végzett Floe eljárás és az 570°C-on végzett 2 órás plazmanitridálás

A fentiek párba állítás alapján elmondható, hogy gázközegű nitridálás során hosszabb ideig tart elérni ugyanazt a rétegmélységet. Ezzel szemben plazmanitridálás esetén rövidebb idő alatt gyorsabb diffúzió valósul meg, valamint azt is szabályozhatjuk, hogy képződjön-e vegyületi réteg [3]. A porozitástól mentes vegyületi réteg azért is fontos tényező, mert a porózus réteg eltávolítása egy újabb műveletet jelent az alkatrész előállítása során.

További fontos tényező, hogy a plazmanitridálás során a munkadarab felmelegedését a becsapódó atomok biztosítják. Gáznitridálás során a töltet felmelegítése jelentős energiát igényel. Természetesen a plazmanitridálás során szükséges vákuum biztosítása és darab valamint a kemence közé kapcsolt feszültség biztosítása igényel energiát, de ez nincs olyan nagy mint a gáznitridáláskor szükséges energia.

A felhasznált gáz mennyisége plazmanitridálás során jóval kisebb, mint gáznitridálás során. Plazmanitridáláskor a gázszükséglet abból adódik, hogy az eljárás kezdetekor feltöltik a kemenceteret nitrogénnel, majd időközben pótolják az elfogyott (bediffundált) nitrogén mennyiségét. Gáznitridáláskor folyamatos gázáram biztosítása szükséges, ami jelentősen megnöveli a technológia gázszükségletét. Ebből az is egyértelműen látszik, hogy a kibocsátott gázok mennyisége plazmanitridáláskor jóval kisebb, és nem tartalmaz ammónia bomlásterméket.

ÖSSZEFOGLALÁS

TDK dolgozatom egyik célja az volt, hogy részletesen megismerjem a nitridálás elméleti hátterét. A szakirodalmi kutatás eredményeinek bemutatása során bemutattam a szénvas nitridálásakor keletkező fázisokat. Ezek után bemutattam, hogy acélok, és ötvöztet acélok esetében hogyan módosulhatnak a kialakuló fázisok. Ezután ismertettem a nitridált réteg két fő részét, a vegyületi réteget és a diffúziós zónát, és azok szerepét az alkatrész felületi tulajdonságainak javításában. A gáz- és plazmanitridálás technológiájának bemutatása után következett a kísérletek ismertetése.

A kísérletek gáz és plazmanitridálással készültek, különböző hőmérsékleten és különböző hőkezelési idő alkalmazásával. Az elvégzett kísérletek kiértékelése során a keménység-változást és a rétegszerkezetet is megvizsgáltam. Így megállapítható, hogy azonos rétegszerkezet (legalábbis vegyületi réteg és diffúziós zóna mélység esetében) a rövidebb kezelési idő és a csökkent gázfelhasználás szempontjából a plazmanitridáló eljárások hatékonyabbak és hatásosabbak. Ez vonatkozik a kialakult rétegvastagságra, az anyag- és energiaigényekre, a környezetkárosító hatásra. Továbbá a hőkezelési idő eltérése is világosan látszik. Azonban mindezek ellenére a plazmanitridálás nem fogja kiszorítani a gáznitridálást, hiszen a két technológia alkalmazása más (személyi és technikai) feltételeket kíván.

IRODALOMJEGYZÉK

- [1] Tisza Miklós (szerk): Mechanikai Technológiák Miskolci Egyetemi Kiadó, 2006., ISBN 963 661 571 3
- [2] David Pye: Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, December 1, 2003., ISBN: 978-0871707918
- [3] George Krauss: Steels: Heat Treatment and Processing Principles, ASM International, 1997. ISBN: 0-87170-370-X, p. 305-315
- [4] Lizák József, Dr.Romvári Pál, SchäfferJózsef, SzabóEndre NME: Szerkezeti és szerszámacélok termokémiai kezelése A1 hőmérséklet alatt, Gépipari Tudományos Egyesület X. Országos Hőkezelési Szeminárium, Miskolc-Tapolca, 1983. október 26-28., p. 41-90
- [5] George Krauss: Steels: Processing, Structure, and Performance 2005. ASM International, 2005., ISBN: 0-87170-817-5, p. 452-470.
- [6] Prof. Maurice Grech ed.: Thermochemical Processes in Introduction to Heat Treatment and Surface Engineering, elektronikus tananyag www.minse.net
- [7] George E. Totten, Maurice A. H. Howes: Steel Heat Treatment Handbook, Marcel Derrek Inc. ISBN: 978-0-8247-9750-7
- [8] George E. Totten (ed.): Steel Heat Treatment Handbook, Metallurgy and Technologies, CRC Press, ISBN: 978-0-8493-8455-4.
- [9] Kocsisné Baán Mária: Hő - felületkezelési eljárások, Miskolci Egyetem, Elektronikus tananyag
- [10] Dr. Kolozsváry Zoltán: Plazmanitridálás aktív ernyő alkalmazásával, XXII. Hőkezelő és Anyagtudomány a Gépgyártásban Országos Konferencia és Szakkiállítás 2008.
- [11] Ihom , A.P., Abella, S.A., and Nor Iv.,J.: Active screen plasma nitriding (ASPN): an environmentally friendly process (a review paper), Continental J. Engineering Sciences 5 (2): 67 - 75, 2010., ISSN: 2141 – 4068
- [12] Jean Georges, Jules Georges, Jean-Paul Lebrun: Plasma-nitriding and postoxidising: An innovative and eco-friendly solution with strong reduced consumption of gas and energy, Conference Proceedings, Nitriding an Nitrocarburising, 29 – 30 April 2010, Aachen, Germany
- [13] Tisza M.- Török I. – Kocsisné Baán M.: Innovatív anyagtechnológiák, Gép (2012. 63.k. 1.sz. pp.3-6.)

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretném megköszönni Dr. Kolozsváry Zoltán Professzor úrnak a plazmanitridálási kísérletek elvégzésével, valamint Szabó Endre Tanár úrnak a gáznitridálás elvégzésével nyújtott segítségét.

„A bemutatott kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.”