

Karbonitridált réteg minősítése központnélküli röntgen diffraktométerekkel

Tudományos Diákköri Dolgozat

Készítette:
Szobota Péter



Konzulensek:

prof. Dr. Mertinger Valéria, egyetemi tanár

Sepsi Máté, PhD hallgató, tudományos segédmunkatárs

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet

2021

TARTALOMJEGYZÉK

1	Bevezetés.....	3
2	Nitridálás jelentősége, folyamata, mérése	4
2.1	Gáz nitridálás.....	5
2.2	Sófürdős, folyékony közegű nitridálás.....	8
2.3	Fluidágyas nitridálás	9
2.4	Plazmanitridálás.....	10
2.5	Szilárd közegű nitridálás	10
2.6	Karbonitridálás.....	10
2.7	Folyékony közegű karbonitridálás.....	11
2.8	Nitridált és karbonitridált rétegek oxidációs kezelése	12
2.9	A nitridált rétegvastagság meghatározására alkalmazott módszerek	13
2.10	Maradó feszültség állapot a nitridálás után	14
3	A karbonitridálás jellemzésére kidolgozott saját, roncsolásmentes vizsgálati módszer elméleti alapjai	17
3.1	Röntgendiffrakció elve.....	17
3.2	Központnélküli diffraktométerek használata mardófeszültség és félértékszélesség mérésére	19
4	A karbonitridálás jellemzésére kidolgozott saját, roncsolásmentes vizsgálati módszer gyakorlati validálása, a kísérleti munka bemutatása	22
4.1	Karbonitridált réteg létrehozása.....	22
4.2	Röntgendiffrakciós mérések elvégzése és eredménye.....	24
4.3	Keménységmérés eredménye	31
4.4	Szövetvizsgálatok eredménye	32
4.5	GDOES vizsgálat eredménye	34
5	Az eredmények értékelése.....	35
6	Összegzés	38
7	Köszönetnyilvánítás	39
8	Irodalomjegyzék.....	40

1 BEVEZETÉS

A központ nélküli röntgendiffraktométerek elsősorban roncsolásmentes maradó feszültség vizsgálatára lettek kifejlesztve. A Fémteni Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetben és a 3Dlaboratóriumban országosan egyedülálló módon rendelkezünk két ilyen diffraktométerrel is. Röntgendiffrakciós maradó feszültség vizsgálatról évtizedes tapasztalat és tudás halmozódott már fel. A központnélküli diffraktométerekkel kapcsolatosan is nemzetközileg elismert kompetenciával rendelkezünk. Az elmúlt évek kutatásaival arra törekszünk, hogy ezen diffraktométerek képességeit minél jobban feltérképezzük és új, vizsgálati módszereket dolgozzunk ki.

Előző két TDK és jelenlegi dolgozatomhoz kapcsolódó új vizsgálati eljárás azon alapötletből indul ki, hogy a diffraktométer által detektált interferencia függvény azon jellemzőit is meghatározzuk, és felhasználjuk, amely a maradó feszültség vizsgálaton messze túlmutat. Ilyen jellemző az interferencia függvény szélesedése (FWHM), amely a diffrakciót adó fázis kémiai összetételével, a diszlokációk mennyiségével korrelál, amelyet harmadrendű vagy mikró feszültségeknek nevezünk. Ez a folyamat történik, amikor a vizsgált minta felületi összetétele megváltozik, legyen szó akár egy termokémiai hőkezelésről, mint a cementálás vagy nitridálás, vagy a hőkezelések egy negatív kísérőjelenségéről a dekarbonizációról. Előző dolgozatomban a dekarbonizációs, valamint a cementálási folyamatokat, míg jelen kutatómunkámban a nitridálás és azon belül is a karbonitridálás után kialakuló réteget vizsgálom, mind annak maradó feszültség állapotát, mind pedig kimutathatóságát központnélküli röntgendiffraktométerekkel. A központnélküli diffraktométerek ilyen célú felhasználásának a rendkívüli előnyét a vizsgálat roncsolásmentes volta adja. Természetesen nagyon fontos, hogy az eredményeket meggyőzően validáljuk is.

A kutató munka során ipari partnerünk segítségével ipari környezetben különböző mértékben és módszerekkel állítottunk elő karbonitridált rétegeket, majd az interferencia függvény szélesedését határoztuk meg az acél felületétől befele haladva, központnélküli, XStress G3R diffraktométert alkalmazva. A mélységi méréshez elektrokémiai anyageltávolítást használtunk. A karbonitridálás és a profilszélesedés korrelációjának meghatározásához szövetvizsgálatokat és keménységlefutás vizsgálatokat is végeztünk. A három módszer egymást kiegészíti, a röntgendiffrakciós vizsgálatot a másik kettő validálja, illetve rávilágít az általam kidolgozott röntgendiffrakciós vizsgálatok előnyeire is. Az ilyen módon validált mérési eljárással a karbonitridált réteg minősíthető mintakivágás nélkül.

A TDK dolgozat megírásakor második féléves Kohómérnök MSc hallgató voltam.

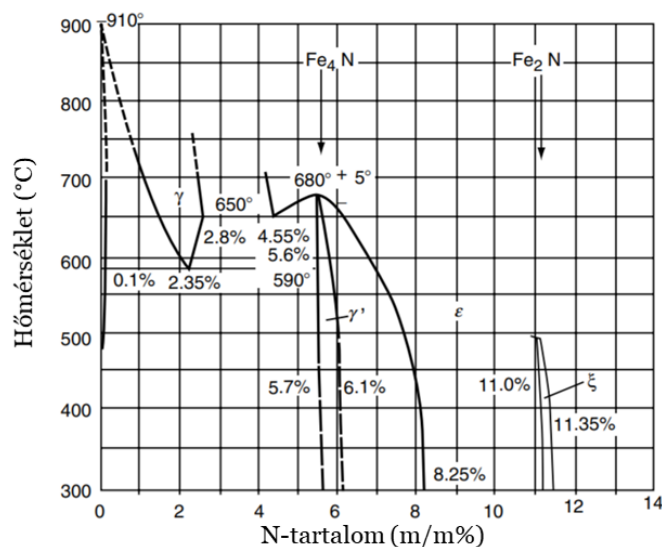
2 NITRIDÁLÁS JELENTŐSÉGE, FOLYAMATA, MÉRÉSE

A nitridálás egy felületkeményítő folyamat melynek során nitrogént diffundáltatnak az acél felületi rétegeibe, ezen hőkezelések általában 500-575°C fokon történnek, amikor az acél még ferrites állapotban van (1. *Ábra*). Ebből kifolyólag a nitridálás abból a szempontból ugyan hasonlít a cementáláshoz, hogy itt is ötvözőatomot diffundáltatnak a felületbe nitrogén formájában, azonban nitridáláskor nem ausztenites állapotában van az acél, mint cementáláskor, hanem ferrites állapotban. Az a lehetőség, hogy a nitridáló hőkezelés nem tartalmaz ausztenitesítést majd egy azt követő edzést, azt jelenti, hogy a nitridálás egy kiválóan kontrolálható folyamat az alkatrész vetemedése és méretstabilitása szempontjából. A nitridálás további előnyei közé tartozik:

- a felületen elérhető magas keménység,
- kopással szembeni ellenállóképesség javítása,
- a kifaradással szembeni ellenállás növelése,
- A korrózióállóság javítása

A nitridálás elvégezhető gáz, sófürdős vagy szilárd, sőt plazma halmazállapotú leadóközeggel. A leggyakoribb ezek közül az ipari gyakorlatban azonban a gázcementálás, ebben az esetben az ammóniát használnak leadóközegnek [1]. Mindegyik technológiai kialakítja a nitridálásra jellemző pozitív tulajdonságokat, általában gazdasági megfontolások vannak a háttérben a konkrét technológia kiválasztásakor.

A tipikusan nitridált acélok általában közepes karbontartalmú (0,2-0,5%) acélok, korrózióálló acélok, szerszámacélok, és egyéb gyengén vagy közepesen ötvözött acélok, amelyek erős nitridképző elemeket, például alumíniumot, krómot, molibdént, volfrámot és vanádiumot tartalmaznak. A molibdén, amellet, hogy nitridképzőként járul hozzá, csökkenti a rideg törés kockázatát a nitridáló hőmérsékleten. Más ötvözőelemek, mint például a nikkel, a réz, a szilícium és a mangán, alig, vagy egyáltalán nem befolyásolják a nitridáló tulajdonságokat. A nitridálásra már csak előzetesen hőkezelt, ausztenitesített, edzett és megeresztett állapotú minták kerülnek. A megeresztést nagyjából 540-750°C között végzik, de fontos, hogy minden esetben a későbbi nitridálási hőmérséklet fölött legalább 30-50°C-al, így elérhető, hogy a szövetszerkezete az alkatrésznek stabil maradjon nitridálás közben. Tehát ebben az esetben a karbid kiválás, a szferoidizáció vagy a durvulás elhanyagolható. [2]



1. Ábra Fe-N fázisdiagram

2.1 Gáz nitridálás

Az ammónia a nitridálás hőmérsékletén nem disszociál. Azonban Fe jelenlétében megindul a bomlás, a Fe katalizátorként szerepel. A bomlás tovább gyorsítható, ha nem tiszta vasat, hanem Fe_2N -et alkalmazunk katalizátorként. Mivel az acélok nitridálása esetében a Fe jelen van és a folyamat előre haladtával a vasnitrid mennyisége nő, az ammónia bomlása a hőkezelés idején biztosított, sőt sebessége növekszik. Az alábbi egyenletek játszódnak le nitridáláskor [3]:



A nitrogén atomoknak csak egy része képes beépülni a felületbe, nagy részük N_2 molekulát képez. Az acél felületének közelében lévő H_2 gátolja a nitrogén beépülését, valamint az ammónia további bomlását. A kialakuló aktív egyensúlyt azonban kedvezően lehet befolyásolni azzal, ha nem tiszta ammóniát juttatunk a kemence terébe, hanem N_2 gázzal keverjük. A kevesebb keletkező H_2 gáz miatt a (4) egyenlet szerint növelni tudjuk a K_N nitridálási potenciált [4]:

$$K_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{2/3}} \quad (4)$$

Ahol K az egyensúlyi állandó a nitrogén aktivitásra, az azt követő p tagok pedig az ammónia és a hidrogén parciális nyomásának hányadosa.

Gyakran előfordul, hogy a kemencében lévő tartályba 100% -os ammónia áramlik, ami azt jelenti, hogy az ammónia egy része nitrogén- és hidrogéngázokká disszociál, amikor a kemence

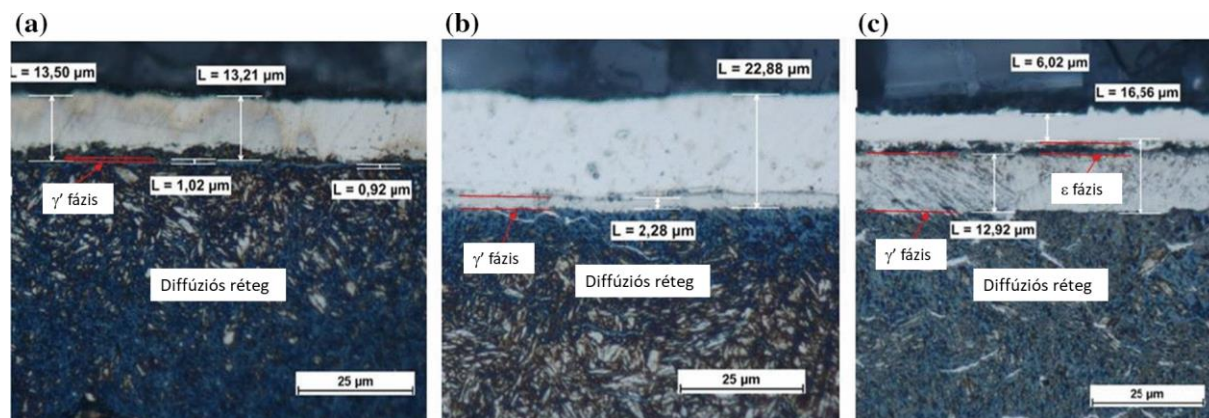
hőmérsékletének van kitéve, ahogy az a fenti egyenletekben látható volt. A nem disszociáló ammóniát disszociálatlan ammóniának nevezik. A disszociálatlan ammóniát a nitridáló aktivitás mérésére használják. A bomlás mértéke a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{\text{Az elbomlott } NH_3 \text{ mennyisége}}{\text{A beadagolt } NH_3 \text{ mennyisége}} \times 100\% \quad (5)$$

Az ammóniagáz bomlási sebességét általában 10 és 35% között tartják, a kezelt acéltól és a gáz folyamától függően.

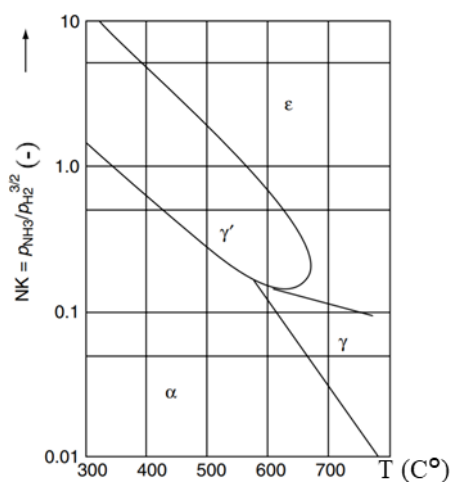
A gáznitridálás történhet továbbá egy vagy kétlépcsős formában. Az egylépcsős eljárás során körülbelül 495-525 °C hőmérsékletet használunk, és a disszociációs sebesség 15-30% körül mozog. Ez az eljárás egy rideg, nitrogénben gazdag réteget hoz létre, amelyet fehér nitridrétegnek neveznek a nitridált réteg tetején. Ezt a réteget szokás továbbá vegyületi rétegnek nevezni, amit két fázis, a $Fe_{2-3}N$ vagy más néven epsilon (ϵ) fázis és Fe_4N vagy más néven gamma vessző (γ') fázis alkotja. Az iparban keletkező vegyületi réteg az esetek túlnyomó többségében ilyen duplex formában jelenik meg, azonban a modernebb technológiák már lehetőséget nyújtanak arra, hogy csak γ' vagy csak ϵ fázis alkossa a vegyületi réteget, sőt, azt is, hogy ne keletkezzen vegyületi réteg. A vegyületi réteg fogja biztosítani a jó tribológiai tulajdonságokat és a korrózióállóságot. Ezen tulajdonságokat számos kutatómunka vizsgálta, például Wen [5] egy DC53-as szerszámacélon vizsgálta meg ezeket a tulajdonságokat a vegyületi rétegben három, különböző mértékben karbonitridált alkatrészen. Az egyes fázisok koncentrációja ebben a rétegben nagyban függ az acél kémia összetételétől, elsősorban a karbonkoncentrációtól és a nitridáló aktivitástól. Egy tipikus nitridáláson átesett acélban, amelynek a karbontartalma kb. 0,4 tömegszázalék, az ϵ és a γ' fázis durván fele-fele arányban keletkezik. A vegyületi fázis átlagos vastagsága 20-25 μm , a nitridáló gáz összetételétől és a hőmérséklettől függően ez változhat. Egy túl vastag vegyületi réteg nagyon kemény és ridegre sikerülhet, ami könnyen letörhet használat közben. Egy egyszerű csiszolási művelettel eltávolítható a vegyületi réteg. Ezenkívül vannak speciális nitridáló eljárások, amelyek célja ennek a rétegnek a csökkentése vagy kevésbé törékennyé kialakítása. A vegyületi réteg alatt található az ún. diffúziós zóna, avagy szokás még α fázisnak nevezni. Ez a réteg stabil nitrid kiválásokat tartalmaz általában, amelyek a nitrogén és a nitridképző elemek, például alumínium, króm, vanádium, molibdén és volfrám reakciójával keletkeznek. Az acél nitrogén oldóképessége erősen véges, 590°C-on 0,1 m/m%-ot képes oldani a vas, ezért a diffúziós zóna vastagsága ismét idő- és hőmérsékletfüggő, legfeljebb 1 mm vastagságú. Ez a réteg fogja befolyásolni az olyan mechanikai tulajdonságokat, mint a kifáradási határ vagy teherbírás. Ez alatt a réteg alatt már csak megeresztett martenzit található, vagyis az acél alkatrész magja. Az így kialakuló jellemző szövetszerkezeti konstrukciókat a 2. **ábrán** szemléltettem. A legfelül

található fehér réteg egy nikkel bevonat ami a porózus ε fázist hivatott megvédeni a metallográfiai előkészítés során [6].

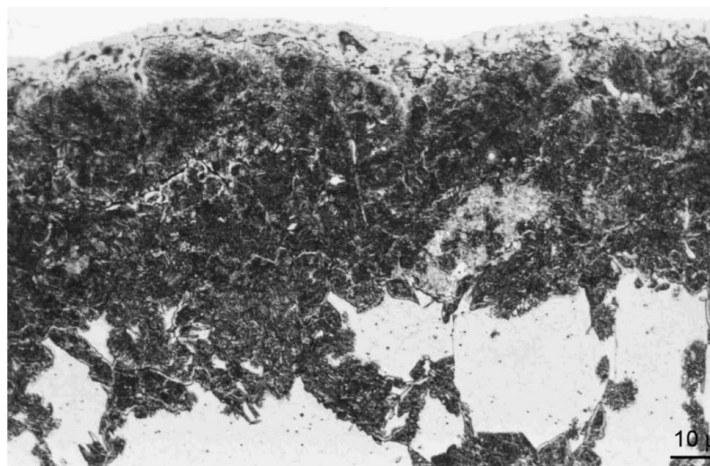


2. Ábra Nitridált rétegek mikroszerkezete, valamint azok vastagsága: (a) diffúziós (α) nitrid réteg, (b) nitrid réteg $\gamma' + \alpha$ fázisokkal, (c) nitrid réteg $\varepsilon + \gamma' + \alpha$ fázis struktúrával [6]

A nitridáláskor kialakuló fázisok minőségének és mennyiségének megállapításában egy nagyon jó mankónak számíthat a Lehrer diagram, ami megmutatja, hogy a nitridálási potenciál és a nitridálási hőmérséklet függvényében milyen fázisokra számíthatunk (3. Ábra). Ezen jellemző szöveteken kívül, különleges esetben, ha a nitridálás, 590°C felett történik akkor nitro-ausztenit fog keletkezni a Fe-N fázisdiagram alapján. Ebben az esetben lassú hűtés mellett megjelenhet egy, a 4. ábrán látható braunit nevű szövet ami úgy keletkezik, hogy az ausztenit eutektoidos átalakulásakor ferritté és γ' fázissá alakul.[7]



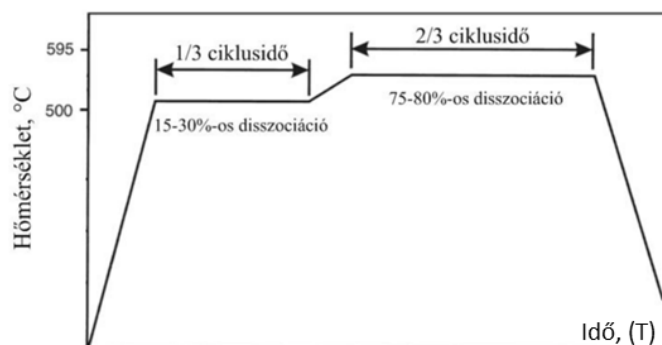
3. Ábra Lehrer diagramm [7]



4. Ábra A braunit mikroszerkezete [7]

A kétlépcsős gáznitridáló eljárás, más néven Floe-eljárás [8] előnye, valamint célja, hogy csökkenti a fehér nitridált réteg vastagságát. Az első lépcső kis nitridálási potenciálú atmoszférában 500-520°C-on, a második lépcső nagy nitridálási potenciálú atmoszférában, általában karbontartalmú gáz bevezetésénél 540-580°C-on történik. Az óránként elfogyasztott ammónia mennyiségének csökkenését leszámítva, a kétlépcsős eljárás alkalmazásának nincs előnye, kivéve, ha az egylépcsős eljárás során képződött fehér réteg nem megengedhető a

befejezett alkatrészen. Az 5. **ábrán** látható a 2-lépcsős Floe eljárás hőmérséklet-idő diagramja. [9]



5. Ábra: A Floe eljárás hőmérséklet-idő diagramja [10]

2.2 Sófürdős, folyékony közegű nitridálás

A folyékony közegű nitridálás (vagy más néven sófürdős nitridálás) hasonlóan a gáznitridáláshoz 510 és 580 °C hőmérsékleten zajlik, az acél ferrites állapotban van a nitridálás alatt. A felületkeményítő közeg, nitrogént tartalmazó, cianidokat vagy cianátokat tartalmazó sófürdő (6. **Ábra**). Ez a technológia is kiválóan ki tudja alakítani az acél felületén a nitridálástól elvárt tulajdonságokat, mint a felületek kopásállóságának javítása és a kifáradási határ növelése.

A gázcementáláshoz képest az a különbség (a leadóközeget kivéve), hogy a sófürdős nitridálás sokkal több nitrogént képes átadni egységnyi idő alatt. A sófürdős nitridáló eljárásnak számos szabadalmaztatott módosítása van [11,12], és sokféle szén-, kevésbé ötvözött, szerszám, rozsdamentes acél és öntöttvas esetében alkalmazható. Ennek a technológiának az előnye a gyorsaság. A gáznitridálás akár napokig eltarthat míg a sófürdős nitridálás csak pár órát vesz igénybe. Az eljárás alapvetően egy kémiai diffúziós művelet. Egy tipikus nitridáló sófürdő tulajdonképpen nátrium (60-70 m/m%) és káliumsók (30-40 m/m%) keverékéből áll, amelyek nagyrészt cianátokat és pár százalékban karbonátokat tartalmaznak [2]. Egy tipikus sófürdő összetételét feltüntettem az 1. **Táblázatban**.

1. Táblázat Egy tipikus nitridáló sófürdő összetétele.

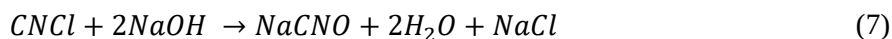
NaCN	96.5 w/w%	Nátrium sók
Na ₂ CO ₃	2.5 w/w%	
NaCNO	0.5 w/w%	
KCN	96 w/w%	Kálium Sók
K ₂ CO ₃	0.6 w/w%	
KCNO	0.75 w/w%	
KCl	0.5 w/w%	

Minden új sófürdő összeállításakor figyelni kell arra, hogy a sófürdőt körülbelül 12-24 óráig öregíteni kell a későbbi karbonitridálási hőmérsékleten. Az öregítés során a cianid tartalma a

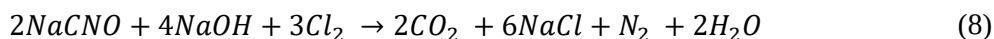
sófürdőnek lecsökken (elbomlik), aminek hatására a cianát és karbonát tartalom megnő. Fontos, hogy a sófürdős nitridáláskor a cianát tartalom fogja a munka oroslánrészét végezni valamit befolyásolni a nitridálás folyamatát és a cianid/cianát arány sem mindegy. Ezért szükséges egy kis időt hagyni a fürdőnek amíg kialakul az ideális cianid/cianát arány. Ennek az öregítő eljárásnak a leggazdaságosabb módja, ha egy kis klórt is adnak a fürdőhöz, ekkor:



Ez a termék tovább reagál a nátrium hidroxiddal, nátriumcianátot képezve:



A NaCNO további oxidációja széndioxidot és nitrogént eredményez:



A kialakuló rétegvastagság függ az időtől, hőmérséklettől és az acél összetételétől, 2,5 µm-től 0,75 mm-ig terjed. Abban az esetben ha a sófürdő cianát tartalma megnő, a nitridált acél felülete nem a várt matt szürkés színű lesz hanem befeketedik [13].

A sófürdős nitridálásnak bár megvannak az előnyei, nem szabad elfelejtkezni annak hátrányáról se. A sófürdő nagyon mérgező, 10 g ebből a sóból már halálos.



6. Ábra Sófürdős nitridáló kemence [14]

A környezetvédelem egyre nagyobb hatásának köszönhetően cianidmentes folyékony nitridáló sókészítményeket is használnak. Ebben az esetben az aktív fürdőben kis mennyiségű, általában legfeljebb 5,0 % cianid keletkezik a reakció részeként. Ez viszonylag alacsony koncentráció, és ezek a készítmények széles körben elfogadottak a hőkezelő iparban, mivel jelentősen hozzájárulnak egy potenciális szennyezőforrás enyhítéséhez [15].

2.3 Fluidágyas nitridálás

A fluidágyas nitridálási technológia egyre szélesebb körben kerül felhasználásra. Egy ausztrál cég nagyon sok munkát fektetett bele egy kutatómunkába, aminek a célja az volt, hogy egy jobban kontrolálható rendszert hozzon létre, amivel jobban szabályozható az elbomló vivógáz

diffúziója az acélba. A különféle vizsgálatok számos szerszámacélon lettek elvégezve, azon belül is a melegalakító szerszámacélokon amit elsősorban extrudáló és kovácsoló szerszámokhoz használnak [10].

A fluidágyas nitridálás alapjaiban ugyanazon az elven működik, mint a gáznitridálás, már ami az ammónia bomlására vonatkozik, hogy elemeire bomlik, nitrogénre és hidrogénre. Ennek a technológiának az előnye a rövidebb ciklusidőkben, gyorsabb hőmérsékletváltozásban, és az atmoszféra összetételének gyors megváltoztatásának lehetőségében rejlik. A hátránya pedig, hogy tízszer több ammóniát használnak fel a fluidizáláshoz, mint amit mondjuk egy hasonló eredményt adó gáznitridáláskor. Ennél a technológiánál a munkadarab felülete konstans marad, vagyis nincs felületi erózió, a vetemedés pedig gyakorlatilag a lehető legkevesebb. Például egy acélgolyónak az átmérőjét lemérték fluidágyas nitridálás előtt és után, az átmérője csupán 5 mikrométert változott [16].

2.4 Plazmanitridálás

A plazma vagy ion-nitridálás egy olyan módszer melynek a gáz, amit a kemencetérbe bevezetnek, vákuumban, nagyfeszültségű elektromos energia hatására ionizálódik, így keletkezik a plazma, ami gyakorlatilag elemi nitrogén formájában jelenik meg és tud bediffundálni az acél felületébe. A kemence falazata anódként, míg a darab katódként viselkedik, egymástól villamosan elszigetelve. A katódként funkcionáló darabokat a plazma által felgyorsított pozitív töltésű ionok bombázzák, mely hatására darab felülhevül, így biztosítva a nitridálás hőmérsékletét. A plazmanitridálás a legpontosabban szabályozható eljárás, segítségével egyfázisú vegyületi réteg is kialakítható. [2]

2.5 Szilárd közegű nitridálás

A szilárd közegű nitridálás egy olyan folyamat melynek során a leadóközeg valamilyen nitrogén tartalmú szerves vegyület. Hevítésre az eljárásban használt vegyületek olyan reakciótermékeket képeznek, amelyek 570 ° C -ig viszonylag stabilok. A reakciótermékek a nitridáló hőmérsékleten történő lassú bomlása biztosítja a nitrogénforrást. 2-től 16 órás nitridálási idő alkalmazható. Az alkatrészeket üveg, kerámia vagy alumínium tartályokba csomagolják a nitridáló vegyülettel, amelyet gyakran inert csomagolóanyagban diszpergálnak. A tartályokat alumínium fóliával befedik, és bármilyen alkalmas módon felmelegítik a nitridáló hőmérsékletre. [17]

2.6 Karbonitridálás

A karbonitridálás, vagy más néven ferrites karbonitridálás, a nitridálás egy módosított formája. A folyamat során nitrogén és karbon egyidejűleg van diffundáltatva az acélba, amíg az ferrites

állapotban van. A karbonitridáló hőkezeléseket a legtöbb vasanyagon sikeresen alkalmazták, beleértve a kovácsolt és porkohászati sima szénacélokat, a szabadon megmunkálható acélokat, a mikroötvözött acélokat, az ötvözött acélokat, a szerszámacélokat, a rozsdamentes acélokat és az öntöttvasakat. Az olyan műszaki alkatrészeket, mint a lengőkaros távtartókat, a textilipari gépek fogaskerekeit, a szivattyú hengerblokkjait és a fúvókákat elsősorban a kopásállóságuk javítása miatt kezelik, míg az olyan alkatrészeket, mint a főtengelyek és a hajtótengelyek, a jobb fáradási tulajdonságok miatt. A karbonitridálást folyékony sófürdőben vagy gázalmazállapotban végezhetjük. A plazma karbonitridálás is egyre népszerűbb, tekintettel a folyamat egyszerű szabályozására és környezetbarát jellegére. Karbonitridáláskor mind a vas nitridjei, mind az ötvözők nitridje mellett megtalálhatók a komplex karbonitridek is, ($\text{Fe}_{2-3}(\text{NC})$, $\text{Fe}_4(\text{NC})$, $\text{M}(\text{NC})\dots$) amelyek tovább növelik a réteg keménységét. [3]

2.7 Folyékony közegű karbonitridálás

A folyékony vagy más néven sófürdős karbonitridálást az 1950-es évek eleje óta használják fel miután a magas cianid tartalmú karbonitridáló sófürdőket feltalálták. A cianátok mind a magas cianidtartalmú, mind az alacsony cianidtartalmú fürdők aktív nitridáló alkotórészei. A cianidtartalom csökkentése sokkal alacsonyabb cianátkoncentrációt tesz lehetővé az alacsony cianidtartalmú fürdőkben; ez jelentősen megnöveli a nitridáló aktivitást. A redukáló, magas cianid tartalmú fürdőkkel ellentétben az alacsony cianidtartalmú fürdők névleges cianát- és karbonát-összetétele oxidáló hatású. A fürdők elsősorban kálium- és némi nátriumsókat tartalmaznak. A nitridálás során a cianátok nitrogént bocsátanak ki az acélból és karbonátokat képeznek. A cianát koncentrációt szerves regenerátorok segítségével tartják fenn, amelyek nitrogént szolgáltatnak a cianátok karbonátokból történő reformálásához. [2]

A karbonitridáló technológia előnyei:

- Magas minőségű alkatrészek: Kiváló korrózióállóság és jobb tribológiai tulajdonságok a gáznitridálásnál és ez a technológia használható a kevésbé ötvözött acélokon is,
- Egyszerű technológia: Egyszerűsített előtisztítás és ellenőrzés (csak néhány paramétert, például a hőmérsékletet, a kezelési időt és a fürdő összetételét kell figyelni),
- Rugalmas: a különböző kezelési időket igénylő és különböző alkatrészek egyidejűleg feldolgozhatók egy rakományban; a hőkezelési idő nagyon rövid.

Egy tipikus karbonitridáló hőkezelés általános menete:

- A hőkezelné kívánt alkatrészek felhevítése 350 °C-ra,
- Karbonitridálás sófürdőben 570 és 580°C között, körülbelül 1-2 óráig,
- Köztes hűtés 400°C-ra,
- Hűtés szobahőmérsékletre,
- Tisztítás vízzel.

Van azonban számos, ipari fejlesztésű folyamat, amely eltér az előbbieken felvázolt hőkezelési tervtől. Például a magas vagy alacsonyhőmérsékletű variációk, sok vagy kevés ciánt tartalmazó sók, kén keveréket tartalmazók és nem tartalmazók stb... Ezenkívül az alkatrészeken további technológiai folyamatokat lehet elvégezni, pl. polírozás vagy egy sófürdős oxidáló kezelés. Ezek az utókezelések fokozzák a karbonitridált réteg korrózióállóságát, néhány esetben akár jobb is lesz az így kezelt lemezek korrózióállósága mint a króm vagy nikkel bevonatú alkatrészeknek. A tökéletességre törekedve az oxidált rétegre még egy polimer bevonatot is fel lehet vinni, ha még ennél is nagyobb korrózióállóság a cél. Doche [18] és kutatócsoportja mutatott be egy ilyen vizsgálatot ahol az utóoxidációs kezelés mellett egy polimer réteget is felvittek a vizsgált alkatrészeire. Az eredményeik alapján a sima nitridált réteg korróziós rátája $1300 \mu\text{m}/\text{év}$, a nitridált + oxidált rétegnek $700\text{-}900 \mu\text{m}/\text{év}$ míg a polimer bevonatosnak $10\text{-}40 \mu\text{m}/\text{év}$ volt.

A környezetvédelmi megfontolások és a cianidtartalmú szennyvíz méregtelenítésének megnövekedett költségei az alacsony cianidtartalmú, nem mérgező sófürdős karbonitridálás kifejlesztéséhez vezettek.

A karbonitridálás hőmérsékletének hatását vizsgálta például Sohi [19] aki három különböző hőmérsékleten (530 , 570 , and 630°C) vizsgálta a kopásállóságát egy AISI 4140 es acélnak és arra az eredményre jutott hogy a legalacsonyabb súrlódási együtthatója az 570°C -on hőkezelt mintának volt.

2.8 Nitridált és karbonitridált rétegek oxidációs kezelése

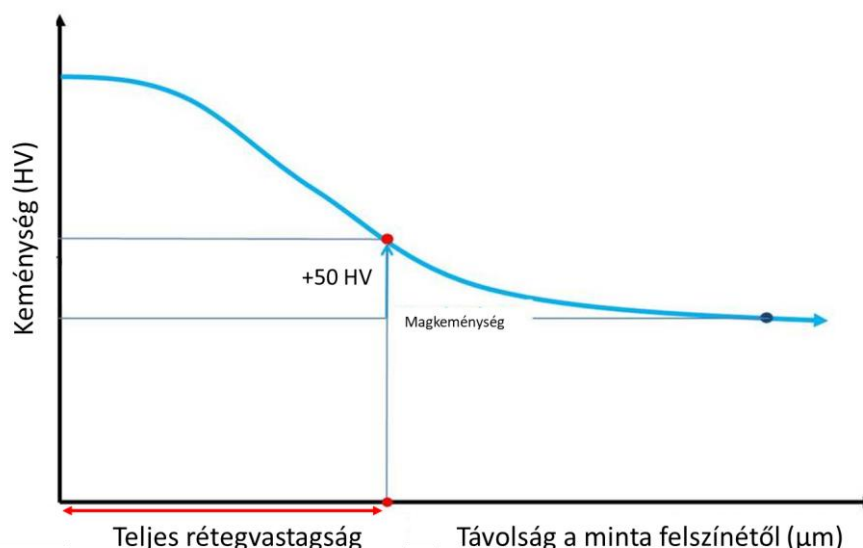
Az nitridálást vagy karbonitridálást gyakran követi egy utólagos oxidációs kezelés, amellyel a korróziós és a kopási tulajdonságok tovább javíthatóak. Lengéscsillapítók dugattyúrúdjai, a hengerek és a hidraulikus rendszerek, szivattyúk, tengelyek, orsók és szelepek rudait szokták így kezelni. Ezen oxidációs kezelés hatására egy olyan oxid réteg fog megjelenni a felületen, ami magnetit (Fe_3O_4) valamint hematit (Fe_2O_3) fázisokból tevődik össze. Ezzel az eljárással hatékonyan növelhető például a klorid tartalmú korróziós anyagokkal szembeni ellenállóképesség. Ahhoz, hogy így utólagosan növelni tudjuk a korrózióállóságot, ahhoz arra van szükség, hogy a nitridálás utáni felületen egy pórusmentes ε -fázist tartalmazó vegyületi réteget hozzunk létre amint egy maximum $3\text{-}4 \mu\text{m}$ vastag magnetit réteggel vonunk be. Az oxid réteg egy kis mértékben növeli a felületi keménységet is, ez annak köszönhető, hogy a vegyületi réteg tetején található ε -fázis az oxidáló hőkezelés hatására keményebb γ' fázissá alakul. Az oxikarbonitridált diffúziós réteg kopásállósága felülmúlja az alap karbonitridált rétegek korrózió és kopásállóságát. [3]

Számos kutatómunkában taglalják ennek az oxidrétegnek kialakulásának körülményeit, annak hatását a felületi keménység és kopásállóságra vagy éppen a maradó feszültség állapotára az alkatrészeknek. H-J Spies [20] például bemutatta hogy milyen jelentősen is változhat a passzivitása az acélnak ha azt nitridálás, karbonitridálás vagy boridálás után oxidáljuk.

Alsaran [21] és Esfahani [22] arra jutottak hogy a karbonitridálást követő oxidáció után kialakuló magnetit (Fe_3O_4) jobb korrózió ellenállással rendelkezik mint a hematit (Fe_2O_3) mert az előbbi tömörebb és jobban hozzá tud tapadni a vegyületi réteghez. A nagy sűrűségű magnetit, amit az oxidáció hozott létre feltölti a vegyületi rétegben kialakult mikropórusokat, így megakadályozva a repedések kialakulását. Ezen felül a kialakuló oxidok jó tribológiai tulajdonságokkal rendelkeznek azzal, hogy csökkentik a súrlódási együtthatót.

2.9 A nitridált rétegvastagság meghatározására alkalmazott módszerek

Az előzőekben bemutatottak alapján is egyértelmű, hogy nitridáláskor nagyon komplex és változatos szövetszerkezet alakulhat ki, ezért annak ellenőrzése, minősítése nagyon fontos. A nitridálás utáni minőség-ellenőrzés első lépése a nitridált réteg vastagságának felmérése. Ez két konvencionális és széles körben ismert módszerrel szokott történni az esetek túlnyomó többségében. Ez a kettő a kialakult nitridált réteg keménység profiljának lemérése, valamint a fénymikroszkópos felvételek elkészítése az alkatrész keresztmetszetén. A fénymikroszkópos vizsgálatok során a teljes rétegvastagság a diffúziós zóna végéig tart. Azonban előfordulhat, hogy olyan ötvözetet nitridálnak, ami nagyon ellenálló lesz a fénymikroszkópos vizsgálatok előtti maratásoknak, ekkor a teljes rétegvastagság addig tart amíg a réteg keménysége legalább 10%-kal nagyobb, mint az alkatrész magkeménysége. A keménységmérésekkel megállapított rétegvastagságok megállapítása már szabványokban rögzítve van. A nitridálás keménység mélységének meghatározását a DIN 50190-3 szabvány határozza meg [23]. Ezt a keménységi görbéből állapítják meg, eszerint a teljes rétegvastagság addig tart amíg a réteg keménysége 50 Vickersel magasabb, mint a magkeménység.



7. Ábra A nitridált rétegvastagság meghatározása keménységmérés alapján [24]

Természetesen a nitridált rétegvastagság akár számolható is. Az 1940-es évek elején F.E. Harris publikált egy cikket [25] ahol egy matematikai analízist mutatott be Fick diffúziós törvényei alapján, majd kísérletekkel bizonyította azt.

Így a nitridált rétegvastagság az alábbi képlet alapján meghatározható:

$$\text{rétegvastagság} = \frac{K \cdot \sqrt{t}}{0.0254} \quad (9)$$

Ahol t az idő, a K pedig egy hőmérséklet függő állandó, amit különféle táblázatokból ki lehet keresni. Ezt a képletet természetesen fenntartásokkal kell kezelni, és sokkal inkább egy ökölszabályként kezelendő. A kereskedelmi forgalomban általában megtalálható acélokra igaz, így az alumíniummal, vagy erősen ötvözött rozsdamentes acélokra már nem igaz.

A rétegvastagság meghatározására az előbb említett módszerek konvencionális, vagy akár roncsolásos módszereknek is nevezhetőek. Azonban léteznek a nitridált rétegvastagság kimutatására roncsolásmentes módszerek is, ilyen a Barkhausen-zaj analízis. A lényege, hogy egy ferromágneses anyag és egy mágneses mező kölcsönhatása közben kialakuló jelet vizsgálják, erre a jelre elsősorban a mikroszerkezet és a belső feszültségek vannak hatással. Egy ilyen módszert mutatott be Sorsa [26] a kutatócsoportjával, nekik Barkhausen-zaj mérés technikával sikerült felvenniük egy nitridált acél rétegvastagságát, amit a későbbi konvencionális módszerekkel leért adatokkal összevetve egy látványosan pontos eredményt adott. Hasonló eredményeket kapott Stupakov [27] kutatócsoportja akik egy plazma nitridált acélt vizsgáltak meg mágneses Barkhausen-zaj módszerrel. Az ő laboratóriumi alacsony frekvenciájú méréseik kiváló pontossággal mutatták ki a nitridált réteget, legalább 350 μm vastag rétegig.

2.10 Maradó feszültség állapot a nitridálás után

A maradó feszültségeket és azok számítógépes modellezését széles körben tanulmányozta a tudományos közösség a különféle kéregedzésekre. Azonban viszonylag kevés tanulmány jelent meg azzal kapcsolatban, hogy a nitridálásnak vagy hasonló technológiáknak milyen a kapcsolata a maradó feszültségre. Semmi kétségem, hogy ez elsősorban annak köszönhető, hogy a nitridálás egy sokkal kedvezőbb technológia, mint a cementálás, ha a hőkezelések utáni vetemedést nézzük vagy a kialakuló maradó feszültség-állapotokat. A nehézségek ellenére azonban a jól kialakított maradó feszültségeknek nagyon fontos szerepe van az alkatrész kopásállóságának szempontjából (még a nitridáláskor is) hisz a jól kialakított felületi nyomófeszültségek jelentősen befolyásolják az alkatrész kopásállóságát [28][29].

A vegyületi rétegben kialakult maradó feszültségeket ritkán veszik figyelembe, azonban annak hatása a kifáradási határra igenis nagy jelentőséggel bír, főleg akkor, ha a nitridált réteg

vastagságának aránya nem elhanyagolható az alkatrész méretéhez képest (mérnöki alkatrészek precíziós mechanikai alkalmazásokhoz).

Ezek a maradó feszültségek kialakulhatnak [30]:

- a térfogatváltozások miatt, amit a kialakuló fázisok okoznak a vegyületi rétegben,
- a molekuláris nitrogén okozta porozitásokból.

A folyamat paramétereitől függően a porozitás általában a magas nitrogén potenciál okozta porózus ϵ réteggel függ össze. A porozítások kialakulása elsősorban annak köszönhető, hogy a nitrogén oldhatósága a vasban nagyon alacsony, és hőmérséklet függő, ezért a magas hőmérsékleten keletkezett vas-nitridek termodinamikailag instabilak, így hajlamosak elemeikre bomlani hűlés közben, ami nitrogén porozításokat okozhat a szemcsehatárok mentén [31]. Ez a porozitás általában a vegyületi réteg külső zónájára koncentrálódik, és néha húzó maradó feszültségeket okoz. Volt olyan vizsgálat ahol arra mutattak rá hogy nyomó maradó feszültségek vannak a vegyületi rétegben annak növekedésekor, és ezek a feszültségek a hűtés során nőnek a vegyületi réteg és a diffúziós zóna különböző hőtágulási együtthatói által generált térfogatkülönbségek következtében [32]. A vegyületi rétegben található belső feszültségek másod- és harmadrendű feszültségek. Macherauch [33] definíciója szerint a harmadrendű feszültségek különösen a határokon jelentősek, a kialakuló nagy diszlokáció sűrűség, inhomogenitás vagy új fázis (ϵ és/vagy γ') nukleációja miatt.

Pérez [34] végzett egy kutatást amiben egy sófürdős karbonitridálást és egy gáznitridálást ami oxidációs kezeléssel is átesett, vizsgáltak. Kitértek a maradó feszültség állapot vizsgálatára is, amit egy Stresstech Xstress 3000 G3R központ nélküli diffraktométerrel mértek, $\text{Cr-K}\alpha$ sugárforrással. A maradó feszültség értékeket lemérték a mélység függvényében és arra a következtetésre jutottak, hogy bár mind a két kezelés nyomó maradó feszültséget hozott létre a felületen, a sófürdős karbonitridálás sokkal nagyobb nyomófeszültség maximumot (~ 1000 MPa) hozott létre míg a gázcementálás egy kisebb (~ 600 MPa), ám egy kicsit hosszabb lefutású feszültségmezőt hozott létre. Ez a feszültség relaxáció amit a gáznitridált esetben megfigyeltek az utólagos oxidáló kezelés vagy a kialakult szemcseközi porozítások okozhatták, ez utóbbinak hatását a maradó feszültség állapotra már mások is vizsgálták, mint például Jegou [35]. A maradék feszültségek lemerésén kívül vizsgálták a félértékszélességet is (FWHM). Ők azonban ezt csak a diszlokációs sűrűséggel és a mikro- feszültségek jelenlétével azonosították, így csak a keménységgel korreláltatták. Hasonlóan járt el a félértékszélességekre való tekintettel Pinheiro [36] és Llana [37] is.

Volt olyan kutatómunka is ahol a nitridálási hőmérséklet függvényében mérték le a mind a vegyületi mind pedig a diffúziós rétegben a maradó feszültséget [38]. Ők arra jutottak, hogy a vegyületi rétegben mért nyomófeszültség a nitridálás hőmérsékletével fordítottan, míg a diffúziós rétegben egyenesen arányos. Az általuk vizsgált hőmérsékletek $350\text{--}500^\circ\text{C}$ fokig terjedtek, a vegyületi réteget pedig 100%-ban ϵ fázis alkotta.

Bhavsar [39] szintén egy átfogó kutatást végzett az oxidáció pozitív hatásairól, ők azonban kitértek a maradó feszültség vizsgálatára is amit a teljes rétegvastagságban lemértek. Egy konvencionális D3-as diffraktométerrel végezték a vizsgálatot. A legmagasabb nyomófeszültséget a diffúziós rétegben mérték. Campagnolo [40] szintén vizsgálta egy karbonitridált majd oxidált rétegben a maradó feszültség állapotot egy hordozható GNR SpiderX diffraktométerrel. A maradó feszültségek a hőkezelések során a nyomófeszültségek irányába tolódtak el, -260MPa nyomófeszültségről -400MPa nyomófeszültségbe.

Hassani-Gangaraj [41] végzett egy átfogó tanulmányt arra vonatkozóan hogy a szemcseszórásnak milyen hatása van a nitridálásra. Abból a szempontból vizsgálták, hogy vajon a nitridálásra milyen hatással van, ha előtte szemcseszórják, és milyen hatása van annak, ha utána. Vizsgálták a maradó feszültség állapotokat is. A maradó feszültség méréseket egy központnélküli (AST X-Stress 3000) diffraktométerrel végezték Cr-K α sugárforrással. Az elektrokémiai polírozáshoz 94%-os ecetsav és 6%-os perklórsav oldatot használtak. Arra az eredményre jutottak, hogy egy megelőző szemcseszórás háromszor vastagabb vegyületi réteget eredményezett a nitridálás után. Ez a nagyon sűrű szerkezetnek és az ultrafinom szemcsés/nanoszerkezetű felületi rétegnek köszönhető, amit az erős szemcseszórás eredményezett. A maradó feszültség állapotok tekintetében az előzetes szemcseszórás elvesztette hatását a nitridálás után. Kitértek a félértékszélességek vizsgálatára is bár ők is csak a keménységgel korreláltatták. Hassani-Gangaraj [42] egy másik cikkben is kitért a félértékszélességek hatására. Arra a következtetésre jutottak, hogy a keménységvizsgálattal ellentétben a félértékszélesség lefutása pontosabb információt ad az anyag keményedésének eloszlásáról. Ez annak volt köszönhető, hogy a félértékszélesség lefutása képes volt információt nyújtani arról, hogy a diffúziós rétegben meddig lehet találni γ' kiválásokat.

3 A KARBONITRIDÁLÁS JELLEMZÉSÉRE KIDOLGOZOTT SAJÁT, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATI MÓDSZER ELMÉLETI ALAPJAI

A röntgendiffrakciós vizsgálatok során a kapott jel (interferencia függvény) a kristályos rács szinte minden jellemzőjét magán hordozza, továbbmenve a rácsban bekövetkező változások hatással vannak az interferencia függvényre is. Már csak az a feladatunk, hogy ezeket a változásokat összekapcsoljuk és megfelelő módon értelmezzük. A következő fejezetben röviden ismertetem az interferencia függvény jellemzőit, a fémtani változásokat, ami a függvényjellemzőkre hatással van, és bemutatom azt a speciális eszközt, amivel jelen módszerünknel az interferencia függvényt detektáljuk.

3.1 Röntgendiffrakció elve

A diffrakció szó szóródást jelent. Jelen esetünkben ez azt jelenti, hogy az elektromágneses röntgen hullám a kristályos fém felület közeli rácspontjain lévő atomok elektronfelhőjén szóródik (**8. Ábra**). A gyakorlatban alkalmazott röntgen nyaláb néhány tíz μm mélységben hatol be a vizsgált anyag sűrűségének függvényében. Az elnyelődött röntgensugár polikristályos, izotróp fém esetében minden valószínűséggel talál diffrakciót adó síksorozatot, bármely szög alatt essék az a minta felszínére. Ezen síksorozaton a röntgensugár fotonjai és a vizsgált anyag elektronjai kölcsönhatásba lépnek, és a primer nyalábnak megfelelő λ hullámhosszúságú röntgensugarakat a tér minden irányába szórják. A szórt röntgensugarak a szórócentrumok térbeli elhelyezkedése miatt fáziseltolódást szenvednek ezért találkozásukkor gyengíthetik, kiolthatják vagy erősíthetik egymást. Abban az esetben, ha erősítik egymást az interferencia jelensége lép fel, melynek geometriai feltételére a Bragg egyenlet ad választ, miszerint a d rácssíktávolságú síksorozatra, θ szög alatt beesett és a visszaverődött, egymással találkozó hullámok erősítik egymást, ha a térfogatban megtett útkülönbségük azonos a hullámhosszuk egész számú többszörösével. [43] [44]

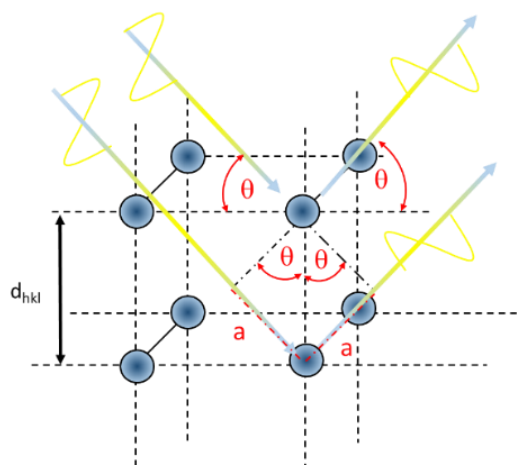
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (10)$$

ahol: λ = hullámhossz

n = pozitív egész szám

θ = diffrakció szöge

d = rácssíktávolság

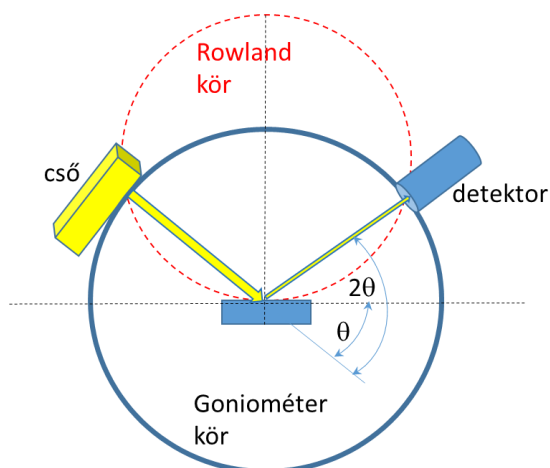


8. Ábra Hullám elhajlása kristályrácsan [45]

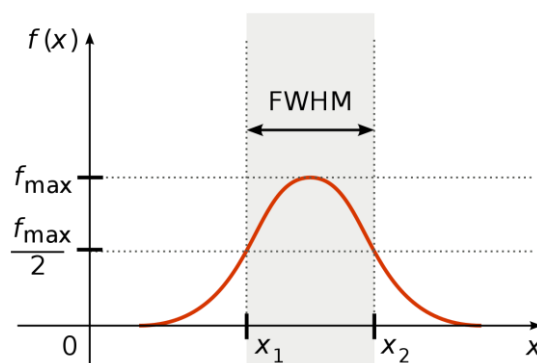
Röntgendiffrakciós vizsgálatok esetén, amennyiben a minta polikristályos és izotróp, a szemcsék véletlenszerűen helyezkednek el, így bármely vizsgált pozícióban lesz diffrakciót adó tetszőleges Miller-indexű síksorozat, amennyiben a diffrakció geometriai feltételei adottak. Diffrakciós vizsgálat úgy történik, hogy a beeső sugárnyaláb szögét változtatjuk és keressük a diffraktált jelet, és abból következtetünk a diffraktáló síksorozat tulajdonságára (távolsága, atomi pozíciók). A diffrakció jelenségén alapuló röntgenes mérés technikájának fejlődése során számos változata jött létre. Napjainkban a legelterjedtebb ezek közül a Bragg-Brentano és a párhuzamos nyaláb szerinti elrendezésű technika, ahol a sugárforrás, és a detektor egy ún. goniométer körön helyezkednek el, a vizsgálandó minta felülete pedig ezen kör középpontját érinti (**9. Ábra**). Ahhoz, hogy a Bragg-egyenlet teljesüljön, a detektor belépő nyílásának, a minta felületének és a cső fókuszfoltjának egy másik körön, az úgynevezett Rowland fókusz körön is rajta kell lenniük. Az így kapott diffraktogram a különböző síksorozatokról jövő jel intenzitás eloszlását mutatja a beesési szög függvényében (interferencia függvény). Az interferencia függvénynek három jellemzője van: a Bragg-szög, az intenzitás, és a radiális intenzitás eloszlás. Mind a három paraméter, illetve azok változása szoros kapcsolatban áll a fém kristályrácsának tulajdonságával, illetve az abban bekövetkező változásokkal. Ezért ezen paraméterek meghatározásából számos információra tudunk következtetni, például a fázis minősége, mennyisége, anizotrópiája, pontos rácsjellemzője. Jelen kutatómunkában a radiális intenzitás eloszlás által hordozott információra alapozzuk az új vizsgálati módszerünk kidolgozását. A radiális intenzitás eloszlás számszerű jellemzését többféleképpen is meg lehet tenni, a leggyakoribb módszer a különböző függvényillesztések alkalmazása (Pearson VII, Gauss, Lorentz stb.) vagy az általunk is alkalmazott félértékszélesség (Full Width at Half Maximum-FWHM) számszerűsítése. Az FWHM értelmezését a **10. Ábra** mutatja: a háttérleválasztást követő intenzitásmaximum felénél mérhető görbeszélesség.

Az FWHM értékét röntgendiffrakciós vizsgálatok esetén a harmadrendű vagy szubmikroszkopikus feszültségek befolyásolják. Ezek a feszültségek kiterjedésüket tekintve

néhány atom átmérő távolságon belül hatnak, s melyeknek oka rendre valamely kristályrácsban belüli rendellenesség: vakancia, intersztíciós vagy szubsztitúciós atom, illetve minden egydimenziós rácshiba, azaz diszlokáció [43]. Ezen túl a kristallit méret változása szintén hatással van az FWHM értékére. Ez azt is jelenti, hogy szilárd oldatok esetében az oldat összetételének változásával az FWHM értéke is változik. A kutatómunkánkban karbonitridált acél mikroszerkezeti változását fogjuk követni az FWHM értékének mérésével. Az egyes fémtani változások és jelenségek minden egyes síksorozatra kifejtik hatásukat, de az FWHM értékében okozott változás a Bragg-egyenlet szinuszos tagja miatt ez a különböző Bragg-szögeknél (különböző Miller-indexű síksorozatok) különböző mértékű lesz. A Bragg-egyenlet differenciális alakjából következik, hogy a változás mértéke a nagy Bragg-szögű (hátsó reflexiók) interferencia függvényeknél nagyobb. Méréstechnikai oldalról ez azt jelenti, hogy itt nagyobb a leolvasásban elkövethető hiba ugyanazon mértékű pontosság esetében. Ezért az ilyen vizsgálatokat mindig a hátsó szögeknél célszerű elvégezni. [43]



9. Ábra Sugármenet a Bragg-Brentano elrendezésű goniométerben [45]



10. Ábra FWHM értelmezése [45]

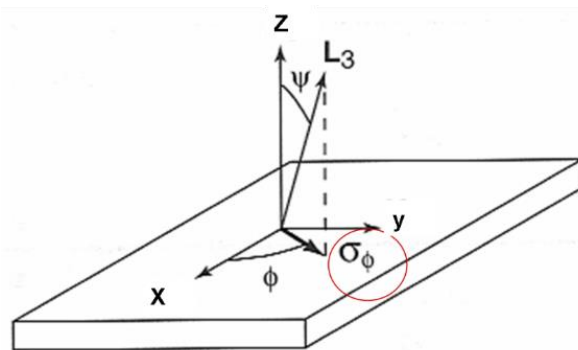
3.2 Központ nélküli diffraktométerek használata maradó feszültség és félértékszélesség mérésére

A maradó feszültség és félértékszélesség vizsgálatához a Stresstech Xstress G3R központ nélküli röntgendiffraktométert használtuk. Ez az eljárás az előző fejezetekben említett módszerekkel ellentétben egy roncsolásmentes anyagvizsgálati eljárás, hisz mintakimunkálás nem szükséges a mérendő alkatrészből. A maradó feszültségek rugalmasan torzítják a rácsot megváltoztatva a rácstávolságot, röntgenes szemmel pedig a Bragg szöget.

A **11. Ábra** szerint a próbadarabon a tetszőlegesen választott σ_ϕ irányú feszültség meghatározásakor abba a problémába ütközünk, hogy direkt módon nem lehet megmérni az ilyen irányú ráctorzulást. Ahhoz, hogy az ilyen irányú feszültséget mérni tudjuk, az

úgynevezett $\sin^2\psi$ módszert kell alkalmaznunk. A módszer lényege, hogy a kiválasztott síksorozat távolságának változását X_3 , illetve azzal ψ szöget bezáró L_3 irányból (d_3 , $d\psi$) határozzuk meg, és ennek, valamint a vizsgált anyag rugalmassági modulusa (E) és Poisson-száma (ν) ismeretében a keresett irányú feszültség számítható [43][44]:

$$\sigma_\phi = \frac{d_\psi - d_3}{d_3} * \frac{E}{(1 + \nu) \sin^2 \psi} \quad (11)$$



11. Ábra A σ_ϕ irányú feszültség meghatározása [44]

Méréstechnikailag ez azt jelenti, hogy egy adott hely feszültség értékének a meghatározásához minimálisan két irányba kell a diffrakciós profilt felvennünk, ami vagy a minta, vagy a berendezés Ψ szögének döntésével valósítható meg. Konvencionális diffraktométerek Euler bölcső alkalmazásával a mintadarabot döntik, jellemzően csak egy irányba. központ nélküli diffraktométerek esetében a diffraktométer „feje” dől, a minta mozdulatlan marad. Könnyű belátni, hogy az utóbbi esetben nincs geometriai és mintaméret korlát a vizsgálat során. A döntés iránya akár tetszőleges is lehet, ezzel jóval nagyobb lehetőséget ad a vizsgálat elvégzésére, [46]. A diffraktométer döntésekor beszélhetünk pozitív, illetve negatív döntési pozícióokról, ami arra utal, hogy a lemerített Ψ döntési szögeket a gép pozitív, illetve negatív irányban is vizsgálja. A központ nélküli röntgendiffraktométerek az interferencia jel detektálásához 2 db vonal detektort (A és B) használnak, aminek a segítségével egy viszonylag tág szögtartományon belül az interferencia jel rögzítése egy expozícióval történik. Így csak a detektorok és röntgensugárzó együttes döntése szükséges maradó feszültség méréshez a minta felszíne felett, ahol a detektorok pozíciója a vizsgálni kívánt szögtartomány szerint változtatható a detektortartó íven, avagy goniométer körön. A diffraktométerre felszerelhető detektorok különböző méretű (sugarú) tartóívekre szerelhetők fel (50, 75 és 100 mm -es) amely meghatározza a mérések során használt virtuális goniométer kör sugarát. Általános esetben célszerű a legkisebb sugarú tartóívet használni, mert az egyre nagyobb íveken egyre jobban csökken a vonaldetektorok által mért szögtartomány, és vele párhuzamosan a detektált röntgenfotonok száma is csökken, vagyis egységnyi detektált röntgen intenzitáshoz hosszabb gyűjtési idő szükséges. A nagyobb íveknek a jelfelbontás szempontjából van előnye. A saját

méréseimhez a 75 mm sugarú ívet használtam. A nagyobb ív használata csökkenti az instrumentális szélesedést, vagyis amikor az interferencia függvény szélesedése nem a rácshibáktól, hanem a berendezés konfigurációjából származik. Minél távolabb helyezzük el a detektort a mintától, annál kisebb az instrumentális szélesedés, ha a többi paraméter változatlan. A kalibráció az a folyamat melynek során meg kell határoznunk, hogy hol van a virtuális goniométerkör középpontja (szerszám referencia pont) egészen pontosan annak z irányú koordinátája. A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy meghatározzuk azt a munkatávolságot, mely távolságra a kollimátor kilépő keresztmetszete lesz a minta felszínététől a mérések során. Ezt egy feszültségmentes etalonon határozzuk meg oly módon, hogy a berendezés a munkatávot iterációs lépések során változtatja mindaddig, amíg a mért feszültségérték közel 0 MPa értéket nem tesz fel. Ez az a pozíció az, amikor teljesülnek a fókuszállási feltételek. A gyakorlatban ez úgy zajlik, hogy a kollimátor megérinti a vizsgált minta felszínét majd a választott munkatávra áll. Az általunk mért acél mintákhoz használt etalon egy feszültségmentes ferrit por minta, melynek a felülete le van lakkozva. A kalibráció során feszültségmentes állapotnak tekintjük a ± 5 MPa tartományon belül mért eredményt. A berendezésen azon funkciója, hogy minden mérés előtt a kalibrált értéknek megfelelő munkatávra áll különösen hasznosnak bizonyul abban az esetben, ha anyagot távolítunk el (elektrokémiai polírozás) a kiinduló felületről, feltárva a felület alatt mérhető mennyiségeket. Mivel a minta felszínének pozíciója változik a mérés során (konvencionális mérés esetén ez azt jelenti, hogy lemegyünk a fókuszkörről), melyet a rendszer így követni tud. A röntgensőre szerelt kollimátorok mérete alkalmazásuktól függően változtathatók. A méretük csökkenésével négyzetesen csökken a detektált sugár intenzitása, ami a szükséges gyűjtési idő növeléséhez vezet. A méretük növelésével viszont a diffraktált csúcsok félértékszélessége növekszik. A röntgendiffrakciós berendezésekhez különböző antikatódú (hullámhosszú) röntgensöveket lehet használni. A méréseinkhez króm csövet, Cr-K α sugárzást használtunk melynek hullámhossza: 0.229 nm. Azért erre került a választás mert króm sugárzás nem gerjeszti (röntgenfluoreszcenciával) az acél mintát. [47]

4 A KARBONITRIDÁLÁS JELLEMZÉSÉRE KIDOLGOZOTT SAJÁT, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATI MÓDSZER GYAKORLATI VALIDÁLÁSA, A KISÉRLETI MUNKA BEMUTATÁSA

Kutatómunkám középpontjában a központ nélküli röntgendiffraktométerek állnak melyeket elsősorban maradó feszültség vizsgálatára alkalmaznak. A diffraktométer működésének azonban megvannak a határai, ennek köszönhető, hogy nem a teljes 2θ diffraktogramot, hanem jellemzően annak hátsó szögekbe eső részét tudjuk vizsgálni. Viszont az így kapott jel detektálása nagy szögfelbontással és pontossággal történik. Az ily módon kapott interferencia függvényből nyerhető összes információt vizsgálni próbáljuk mely fémtanilag releváns tartalommal bír. Korábbi sikeres kutatómunka és szabadalmaztatott eljárás pólusára meghatározására is lehetőséget biztosít, roncsolásmentesen [48]. Jelen kutatómunkában különböző módon karbonitridált felületeken végzek maradó feszültség vizsgálatot központ nélküli diffraktométerrel kimondottan azzal a céllal, hogy a vizsgálat során ne csak a feszültségállapotról kapjak információt, hanem a nitridált réteg vastagságára, jellegére is, a roncsolásos technikákkal azonos minőségben. Ezért az általam nyert eredményeket a hagyományos roncsolásos technikákkal fogom validálni.

4.1 Karbonitridált réteg létrehozása

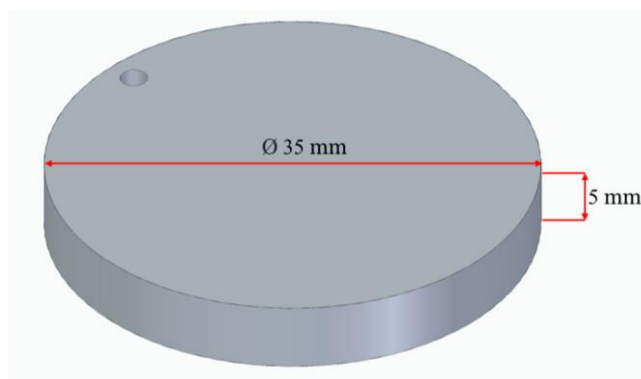
A vizsgálataim alapanyagának AISI 4130 (25CrMo4) minőség jelű, ötvöztött nemesíthető acélt választottam. A próbatestek alakját és méreteit a **12. Ábra**, tömegszázalékos kémiai összetételét pedig az **2. táblázat** tartalmazza. Ezt az ötvözetet gyakran használják nagy terhelésű alkatrészekhez a motorsportban, és a repülőgépiparban. Többek között ebből készülhetnek csavarok, főtengelyek, alváz alkatrészek és járművázak. A kutatómunka próbadarabjai kialakításukat tekintve Ø35 x 5 mm-es korongok. A TS Magyarország Kft. megrendelője ezt az alapanyagot kőolaj/gázipari tolózárak orsóinak használja. Az alapanyag egy előnemesített acél, a nemesítése 860°C fokon történt, 630°C fokon történő megeresztéssel.

2. Táblázat Az AISI 4130-as acél szabvány szerinti kémiai összetétele [49]

m/m%	C	Cr	Mn	Si	Mo	S
	0.280 – 0.330	0.80 – 1.10	0.40 – 0.60	0.15 – 0.30	0.15 – 0.25	0.040

A kutatómunkám első lépése a karbonitridált réteg létrehozása a próbatesteken. A karbonitridált réteg létrehozása ipari környezetben történt, ipari alkatrészek mellett, a TS Magyarország Kft. segítségével. A cég több fajta nitridálási technológiával is foglalkozik, PVD vákuum plazma bevonatolásokkal, valamint ARCOR® SURSULF®, TENIFER® karbonitridáló technológiákkal. A sófürdős nitridálások egy bevett szokása, hogy az alkatrészt

előmelegítik 350°C fokra majd csak ezután helyezik bele sófürdőbe, esetemben is ez történt. A sófürdős karbonitridálás az én mintáim esetében 590°C fokon történt és 2 órát töltött ebbe a „CR8” – nevű, alacsony cianid tartalmú, kénmentes alapsóval rendelkező fürdőben. A CR8 jelű só elsősorban nátrium és kálium cianidokat és karbonátokat tartalmaz. Az alkalmazott technológia tekintetében SURSULF® technológia volt alkalmazva. A próbatestek közül 4 darab átesett egy utóoxidációs kezelésen is. Az oxidáló kezelés 430°C fokos fürdőben történt 30 percig melynek elsődleges alkotói nátriumhidroxidok, valamint nátriumnitrátok. Ezen oxidáló kezelés rendelkezik egy másodlagos technológiai funkcióval is, mégpedig, hogy semlegesíti a karbonitridáló sófürdőtől az alkatrészen visszamaradt mérgező sófürdőt. Így az oxidációs kezelés után ez már csak salakként marad vissza az oxidáló fürdőben. A minták fele továbbá átesett egy utólagos 4 bar-os üveggyöngyszórásos is.



12. Ábra A kísérleti próbadarabok geometriája

A **3. Táblázatban** összefoglaltam a rendelkezéseimre bocsátott próbatestek tulajdonságait, abból szempontból, hogy milyen technológiai folyamatokon estek át mielőtt kézhez kaptam őket.

3. Táblázat A rendelkezésre álló próbatestek kezeléseinek összefoglalója

Minta-sorszám	A karbonitridáló hőkezelés + hűtés	Oxidáló hőkezelés	Utólagos gyöngyszórás	Rövid jelölés
1	-	-	-	-
2	-	-	4 bar	-
3	590°C - 2 óráig – vízben	-	-	KN+V
4	590°C - 2 óráig – vízben	-	4 bar	KN+GY+V
5	590°C - 2 óráig – levegőn	-	-	KN+L
6	590°C - 2 óráig – levegőn	-	4 bar	KN+GY+L
7	590°C - 2 óráig – vízben	430°C	-	KN+O+V
8	590°C - 2 óráig – vízben	430°C	4 bar	KN+O+GY+V
9	590°C - 2 óráig – levegőn	430°C	-	KN+O+L
10	590°C - 2 óráig – levegőn	430°C	4 bar	KN+O+GY+L

Ezek a próbatestek a cégtől már gyakorlatilag kész állapotban kerültek hozzám, utólagos hőkezelést nem igényeltek, így első lépésként megkezdődhetek a röntgendiffrakciós maradók

feszültség vizsgálatok. Az elkövetkezendő mélységi röntgendiffrakciós vizsgálatokhoz a próbatest sík részét használtam, ezen a részen történt az elektrokémiai anyageltávolítás.

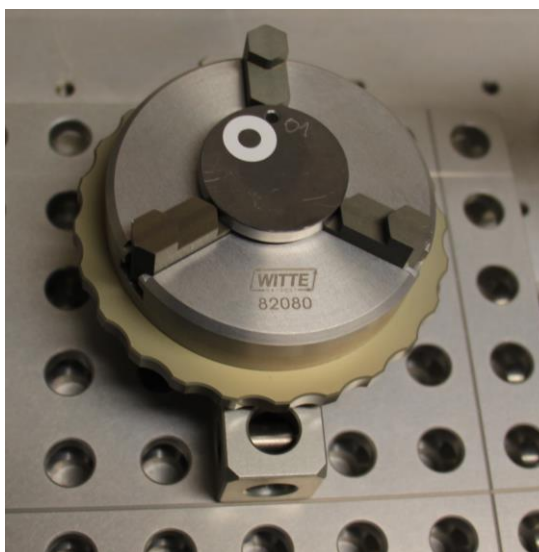
4.2 Röntgendiffrakciós mérések elvégzése és eredménye

A röntgendiffrakciós maradó feszültség mérések a Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Komplex Képelemző és Szerkezetvizsgáló Laboratóriumában készültek egy Stresstech G3R típusú, központ nélküli diffraktométerrel. Az első feladatom az volt, hogy előkészítettem azt a mérési konfigurációt, amelyet a vizsgálatok során a későbbiekben használtam, ezt a **13. ábrán** lehet megtekinteni. A konfiguráció kialakításához a Witte modulokat használtam. Második lépésként pedig a berendezés kalibrációját is elvégeztem. Ezen kalibrációs folyamat során a röntgendiffraktométer meghatározza egy kvázi feszültség mentes ferrit por mintán azt a munkatávot, amit a későbbi mérések során alkalmazni fog, valamint indexálja a detektorok pixeleit egy adatbázis szerinti Bragg szögekkel. A kalibráció után már adottak voltak a feltételek a röntgendiffrakciós maradó feszültség vizsgálatok elkezdéséhez. A röntgendiffrakciós maradó feszültség mérést a **4. Táblázat** szerinti adatokkal végeztük.

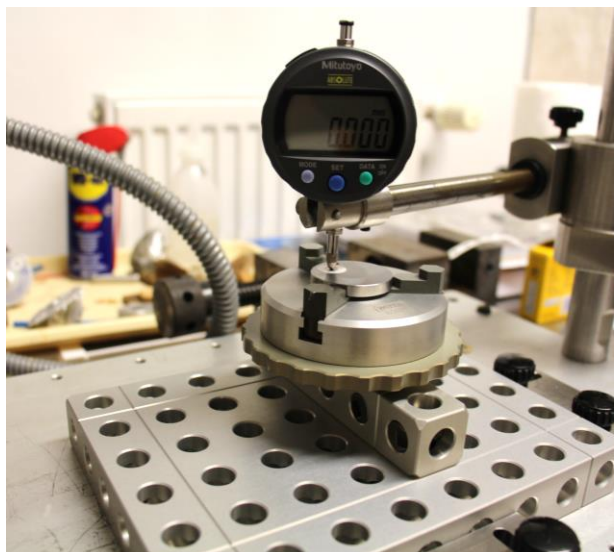
4. Táblázat A röntgendiffrakciós mérések paraméterei.

Sugárforrás	Cr
Detektortartó ív	75 mm
Döntések száma	7/7
Gyűjtési idő a diffúziós rétegben	11 mp
Gyűjtési idő a vegyületi rétegben	60 mp
Kollimátor	2 mm
Vizsgált reflexió	[211]
Detektorkonfiguráció	módosított Ψ mód

Az első mérési pont az összes minta esetében a felületen készült majd 5-10 μm es lépésközökkel egy elektrokémiai polírozó segítségével haladtam a minta magja felé körülbelül 300 μm mélységig. Az elektrokémiai polírozás segítségével felvehettem a röntgendiffrakciós mérések eredményeit a mélység függvényében. Az elektrokémiai polírozást egy Struers MoviPol-5 nevű géppel végeztük (**14. Ábra**), a sóoldat összetételét a **5. Táblázat** tartalmazza. Az elektrokémiai polírozást 30V feszültség mellett, 2,5A áramerősséggel történt. Sokkal kisebb áramerősség esetén a képződő csapadék nem tud eltávolodni a felszínről, zavarva az egyenletes polírozást, nem homogén felületet alakítva így ki. Az elektrokémiai polírozáskor figyelni kellett arra, hogy a nyomófej, amit rá kellett szorítani a minta felszínére, a lehető legkevesebb levegőt szívjon az elektrolit oldat áramoltatása közben. Minden ilyen polírozási lépés után szárazra töröltem a minta felszínét és egy tapintó mérőórával megmértem az aktuális mélységet. Ezen mélység függvényében választottam meg a következő polírozás idejét vagy indítottam új mérést.



A mintabefogó, benne a mintával



A próbatest közvetlenül a röntgendiffrakciós vizsgálatok előtt, a tapintó mérőórával



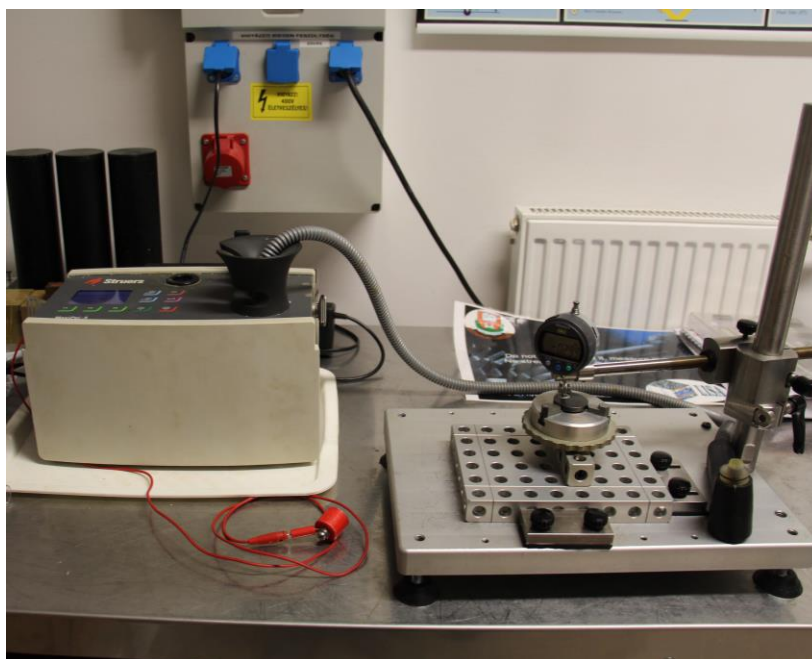
A próbatest a G3R központ nélküli röntgendiffraktométer alatt.

13. Ábra A röntgendiffrakciós vizsgálat különböző lépései és a próbatestek a vizsgálatot követően

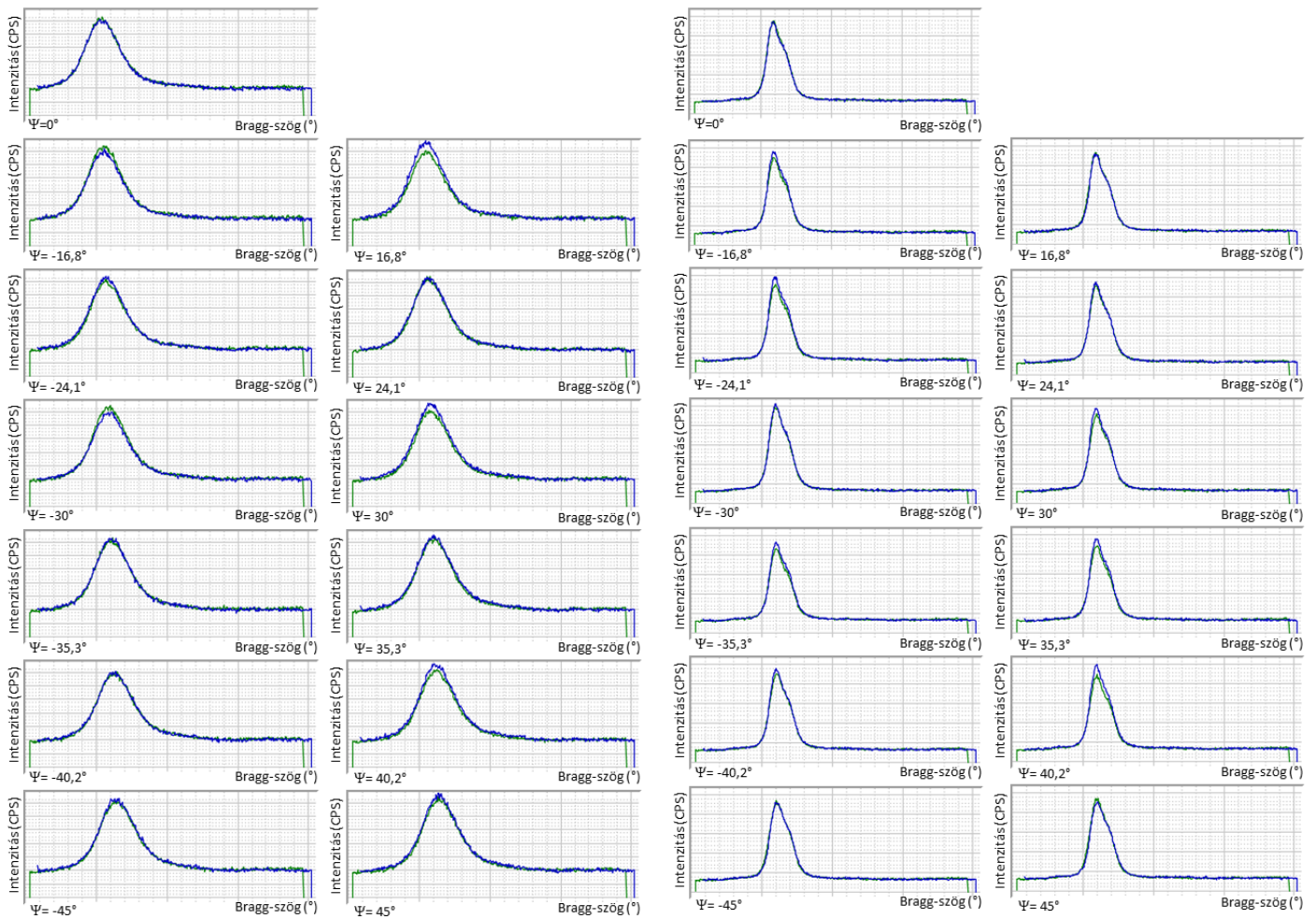
5. Táblázat Az elektrolit oldat összetétele.

Tömény sóoldat	550 ml
Fagyálló	220 ml
96%-os etanol	110 ml
Desztillált víz	150 ml

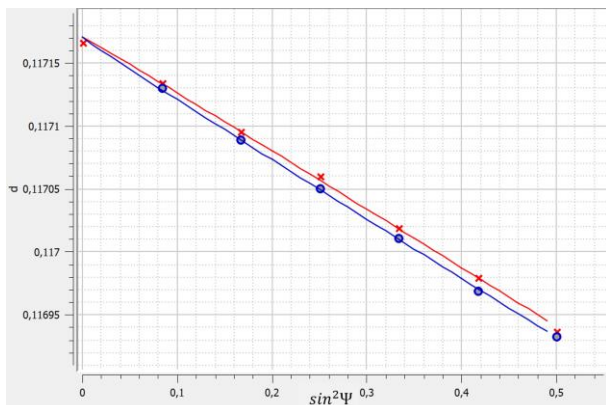
A röntgendiffrakciós maradó feszültség mérések során használt Xtronic szoftver az alábbi módon jeleníti meg a mérési eredményeket. Elsőként minden egyes döntési pozícióba kirajzolja a vizsgált {211} síksorozat interferencia függvényét mind az „A” mind pedig a „B” detektor jele alapján. A **15. Ábra** példaképpen a 6-os minta 12 μm és 297 μm mélységéhez tartozó mérési ponthoz tartozó interferencia függvényeit mutatja be a mért $-45^\circ \dots +45^\circ$ döntési tartományban. Ezen interferenciafüggvények ismeretében a Bragg-szög értékekből a szoftver kiszámolja a maradó feszültségek értékét és hibáját, valamint a félértékszélességet. A szoftver az interferencia függvényekből kiszámolt „d” rácssíktávolság értékeket a $\sin^2\psi$ függvényében ábrázolja mind pozitív mind negatív döntési esetre is. A **16-17. Ábrák** ilyen görbék mutatnak, ahol a piros a pozitív a kék pedig a negatív döntési irányból számolt adat. A piros és kék görbéből kapott parabola tengelyének meredeksége a normálfeszültség érték, minél meredekebb ez a tengely annál nagyobb a normálfeszültség értéke. Amennyiben a meredekség pozitív akkor húzófeszültség, ha negatív akkor nyomófeszültség van a mintadarabban. A mérések kiértékelése során Pseudo-Voight-féle függvényillesztést alkalmaztam az interferenciafüggvények megillesztéséhez, parabolikus háttérleválasztással. A **15. Ábrán**, ha összehasonlítjuk a 12 μm és a 297 μm mélységből származó interferencia görbékét, akkor jól látható, hogy a 297 μm mélységben lecsökkent a görbék félértékszélessége.



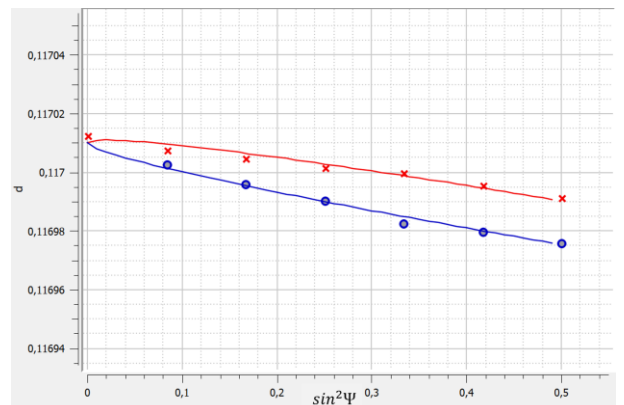
14. Ábra A mérésekhez használt elektrokémiai polírozó és a tapintó mérőóra



15. Ábra A 6-os számú karbonitridált minta 12 μm (balra) és 297 μm (jobbra) mélységekhez tartozó interferencia függvények (az intenzitás változása a Bragg szög függvényében) a különböző döntési pozíciókban ($0... \pm 45^\circ$). Az „A” jelű detektor jele a zöld, a „B” jelű detektor jele a kék. Ideális esetben a jelek fedésben vannak.



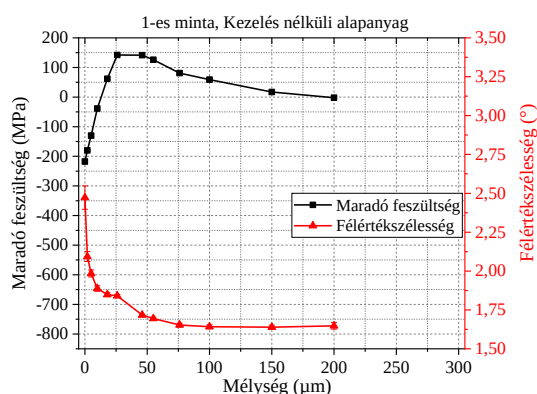
16. Ábra A 6-os számú karbonitridált minta 12 μm mélységéhez tartozó számolt „d” értékek a $\sin^2\psi$ függvényében.
 $\sigma = -673,8 \text{ MPa}$, $\text{FWHM} = 2,94^\circ$



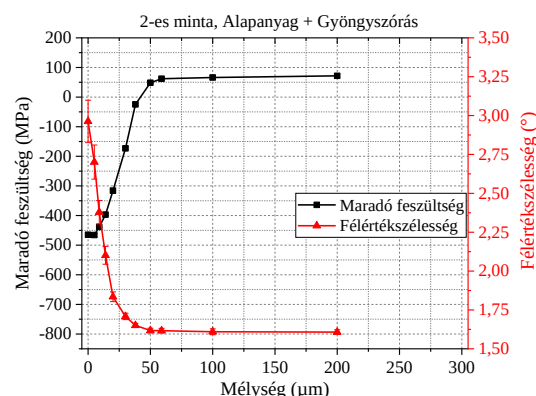
17. Ábra A 6-os számú karbonitridált minta 297 μm mélységéhez tartozó számolt „d” értékek a $\sin^2\psi$ függvényében.
 $\sigma = -78,0 \text{ MPa}$, $\text{FWHM} = 1,65$

A **18-28. Ábrák** mutatják a különféle technológiai lépéseken átesett minták központnélküli röntgendiffraktométerrel mért maradó feszültség és félértékszélesség eredményeket. A **18-19. Ábrák** mutatják a karbonitridáló hőkezelésen nem átesett minták eredményeit. Az 1-es minta mutatja gyakorlatilag a kiinduló állapotot, az előnemesített, kimunkált próbatestet. Az 1-es

minta maradó feszültség állapota egy -200 MPa nyomófeszültségből indul, ahonnan fokozatosan eltolódik a húzófeszültség irányába, a minta magjában pedig gyakorlatilag feszültségmentes állapot van. A 2-es minta mutatja a gyöngyszórás hatását az alapanyagon. Ezen minta felületén -465 MPa nyomófeszültség alakult ki, ami fokozatosan a minta belseje felé haladva emelkedik a húzófeszültségek irányába, majd 50 μm mélységben, 50 MPa húzófeszültség körüli értékre beáll. A félértékszélességek lefutása az 1-es minta esetében 75 μm , a 2-es minta esetében 50 μm mélységben telítődik. A 2-es minta eredményei arra utalnak, hogy a gyöngyszórás hatása 50 μm mélységig terjed az alapanyag esetében, a legalacsonyabb mért félértékszélesség $1,61^\circ$. Az 1-es minta félértékszélesség minimuma $1,65^\circ$.



18. Ábra Az alapanyag maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja.

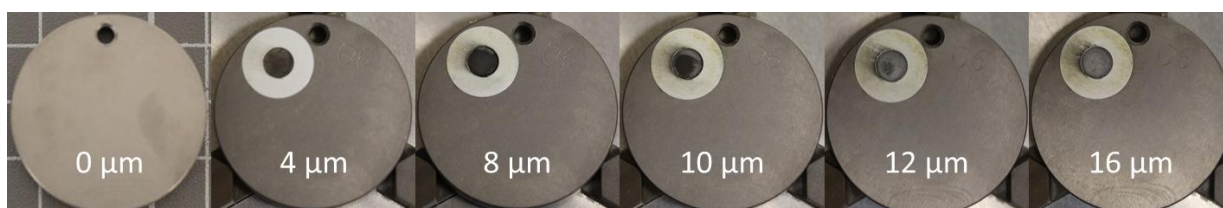


19. Ábra A gyöngyszórt alapanyag maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja.

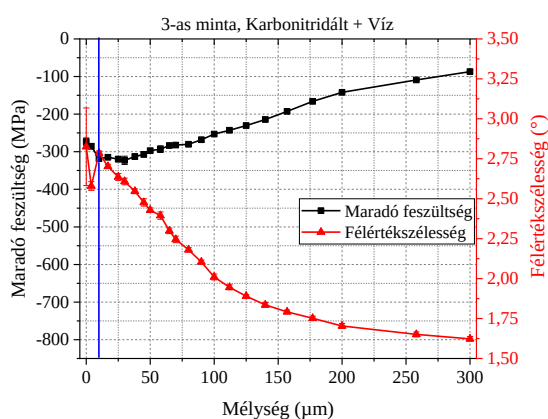
A **21-24. Ábrák** mutatják a karbonitridáláson és gyöngyszóráson átesett minták maradó feszültség és félértékszélesség eredményeit. A karbonitridálásból származó vegyületi rétegben történő maradó feszültség mérés azonban több szempontból is problémásnak bizonyult. Az első probléma, hogy vegyületi rétegben található fázisok (ϵ és γ') diffraktáló síkjai sokkal alacsonyabb Bragg szöggel rendelkeznek, mint az általánosságban vizsgált Ferrit (211) reflexió. A második pedig, hogy ami reflexiót detektálni tudunk a hátsó szögeknél, az túl hátul helyezkedik el, így annak a reflexiónak csak a felét látjuk. Egy harmadik probléma volt továbbá, hogy a vegyületi réteg mérésekor szükséges gyűjtési idő hatszorosa volt a diffúziós rétegben történő méréseknek. A vegyületi réteg fokozatos eltávolításakor (**20. Ábra**) azt figyeltem meg, hogy az interferenciafüggvény felvételéhez szükséges gyűjtési idő, a vegyületi réteg vékonyodásával egyre kevesebb lesz. A tapasztalat az volt, hogy a vegyületi réteg zavaró hatása 10 μm felületi réteg eltávolítása után már elhanyagolható volt.

Szerencsére ez a réteg viszonylag vékony volt bár ennek köszönhetően sajnos a mérési adatsor első 2-3 adata fenntartásokkal kezelendő. Az előbb említett 10 μm -es rétegvastagságot bejelöltem az eredmények ábrázolásakor egy kék vonallal. Ettől függetlenül a vegyületi réteg eltávolítása után az alatta lévő diffúziós zónáról értékes információ nyerhető a központ nélküli röntgendiffraktométerekkel. A maradó feszültség adatokra ránézve elmondható, hogy a karbonitridálás egy nyomó maradó feszültség állapotot hozott létre a mintában. A feszültségek

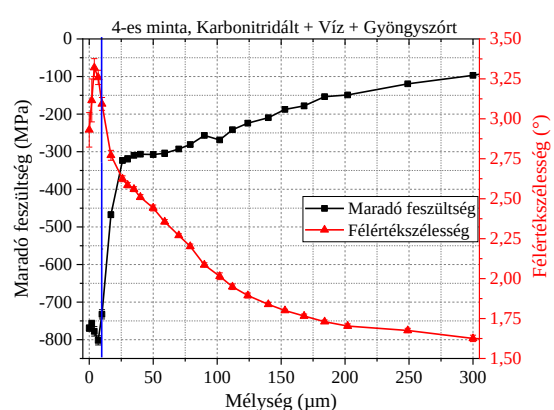
70-75 μm környékén kezdenek eltolódni a húzófeszültségek irányába, de ezt a vizsgált 300 μm -es tartományban nem érik el. A gyöngyszóráson átesett 4-es és 6-os mintákban egy sokkal nagyobb, -800-850 MPa nyomófeszültség indukálódott. Ezek a feszültségek nagyon gyorsan, 25 μm környékén telítésbe mennek át. Ezen adatokból elmondható, hogy a gyöngyszórás ugyan kifejtette hatását a karbonitridált rétegen, de csak fele akkora rétegvastagságban mint az alapanyag esetében. Ez elsősorban a karbonitridálás okozta keményedésnek köszönhető. Ezen minták félértékszélesség adataiból elmondható, hogy minden minta esetében egy csökkenő tendenciát mutatnak a teljes vizsgált tartományban, egyre csökkenő meredekséggel. A mért félértékszélesség adatok 300 μm környékén érik el a minimumot, mely $1,62^\circ$ -ra adódott.



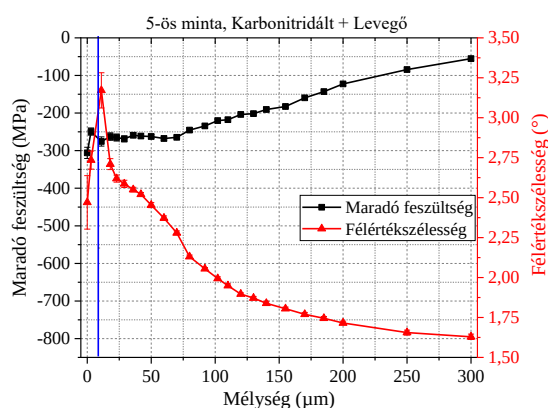
20. Ábra A vegyületi réteg eltávolítása a 6-os minta esetében.



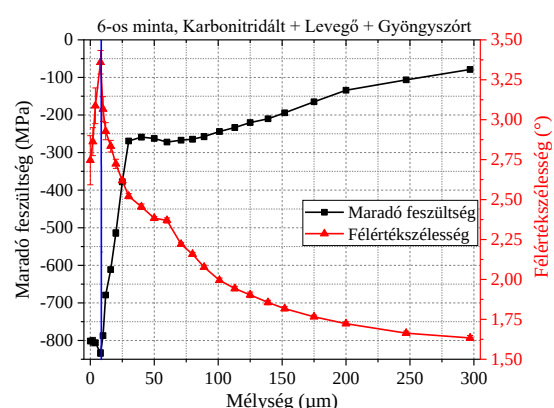
21. Ábra A karbonitridált majd vízben hűtött minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja.



22. Ábra A karbonitridált, vízben hűtött majd gyöngyszórt minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja.

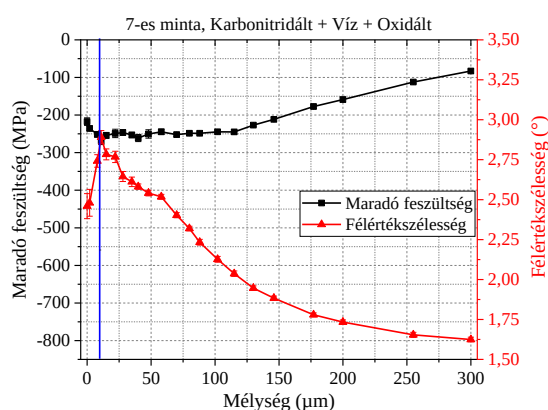


23. Ábra A karbonitridált majd levegőn hűtött minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja

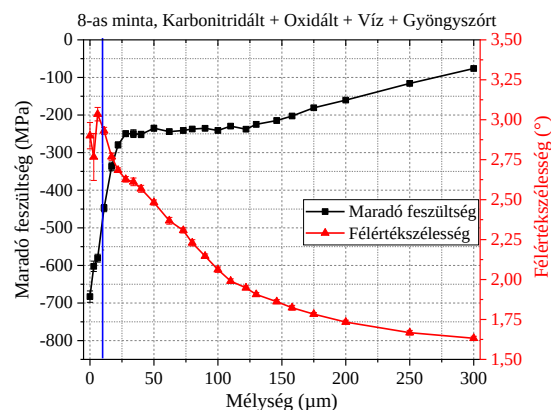


24. Ábra A karbonitridált, levegőn hűtött majd gyöngyszórt minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja.

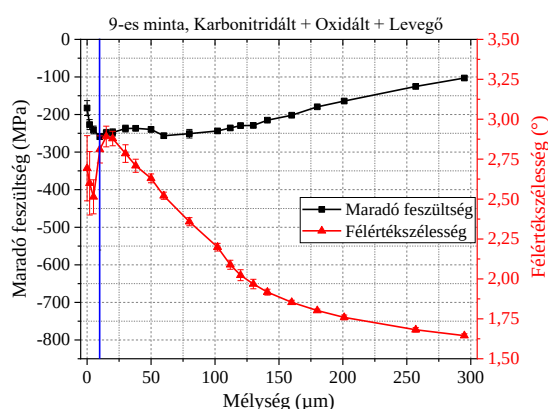
A 25-28. **ábrák** mutatják a karbonitridáláson, majd egy oxidációs kezeléson, és végül gyöngyszóráson átesett minták maradó feszültség és félértékszélesség eredményeit. Ezen eredmények a lefutásuk tekintetében nagyon hasonlítanak az oxidáló kezeléson nem átesett mintákhoz, azonban vannak különbségek. A mért maradó feszültség értékek tekintetében elmondható, hogy a gyöngyszórás hatása ezen minták esetében egy viszonylag alacsonyabb -550 MPa nyomófeszültség indukálódott. Pozitívum viszont, hogy a maradó feszültségek később kezdenek eltolódni a húzófeszültség irányába, 70 μm helyett 100-125 μm mélységben. A nyomó maradó feszültség állapot a teljes mérési tartományban megmarad. A félértékszélesség értékek végig csökkenő tendenciát mutatnak, ami a minimumot a lement utolsó pontban éri el 300 μm mélyen, értéke: 1,62°. Mind a 8 karbonitridált minta esetében elmondható, hogy a vízben vagy levegőn hűtés különbsége nem hozott érdemi változást se a maradó feszültségek, se a félértékszélességek lefutása esetében.



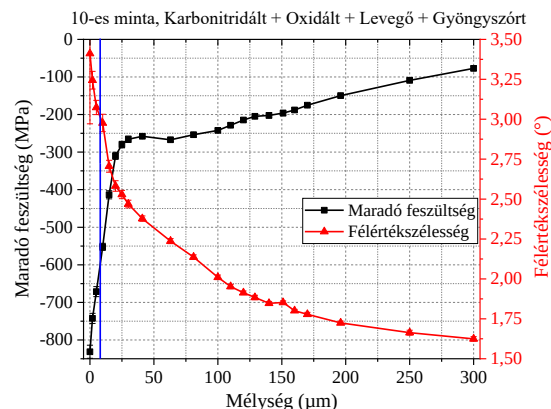
25. Ábra A karbonitridált, oxidált majd vízben hűtött minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja



26. Ábra A karbonitridált, oxidált, vízben hűtött és végül gyöngyszórt minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja



27. Ábra A karbonitridált, oxidált majd levegőn hűtött minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja



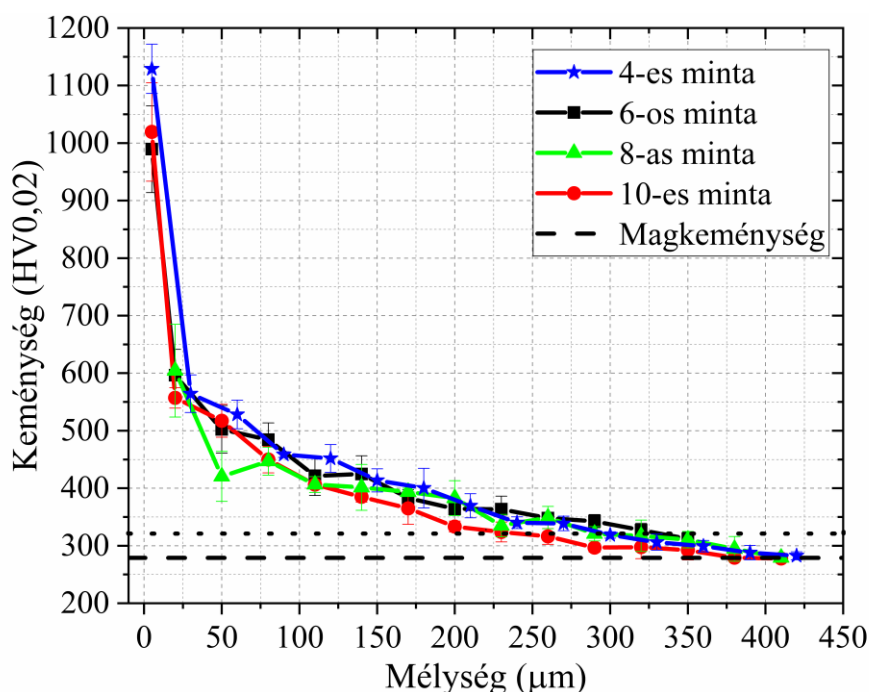
28. Ábra A karbonitridált, oxidált, levegőn hűtött és végül gyöngyszórt minta maradó feszültség és félértékszélesség mélységi profilja

4.3 Keménységmérés eredménye

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek után keménységméréseket is végeztem a 8 karbonitridált mintából 4 darabon. A keménységméréseket az FKNI optikai mikroszkópia és képelemző laboratóriumában az InstronTukon 2100B (Wilson Instruments) - mikrokeménységmérő berendezéssel mértem le. A mérések 20g-os terheléssel, 10 másodperces terhelési idővel történtek. A keménységmérések minden minta esetében 4 párhuzamos vonal mentén lettek leolva 14-15 pontban. Az eredményeknek az átlagát és szórását a **29. ábrán** ábrázoltam. A karbonitridált minták magkeménysége egységesen 280 Vickersre adódott, ezt egy szaggatott vonallal bejelöltem az ábrán. A mérések első pontja a minták vegyületi rétegében készült, 1000-1100 Vickers körüli keménységűek. A 8-as minta esetében nem sikerült lemérni a vegyületi réteg keménységét mert az a mintaelőkészítés során lepattogzott, vagy túl vékony volt, hogy mérhető legyen. Mind a négy minta esetében megfigyelhető, hogy körülbelül 550 Vickers keménységről indul a diffúziós réteg és 280 Vickersen állnak be egy állandó értékre. A diffúziós rétegek vastagságát szabvány [23] szerint (magkeménység +50 Vickers) határoztam meg, az eredményeket a **6. Táblázatban** feltüntettem, valamint pontozott vonallal jelöltem a **29. ábrán**.

6. Táblázat A diffúziós réteg hossza a keménységmérések alapján.

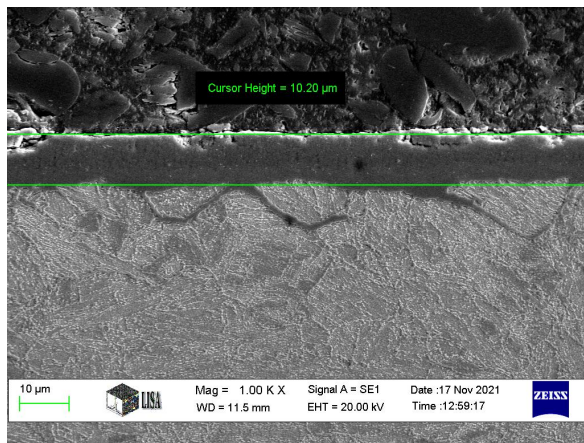
Minta	Rétegvastagság	Rövid név
4-es minta	300 μm	KN+GY+V
6-os minta	320 μm	KN+GY+L
8-as minta	280 μm	KN+O+GY+V
10-es minta	200 μm	KN+O+GY+L



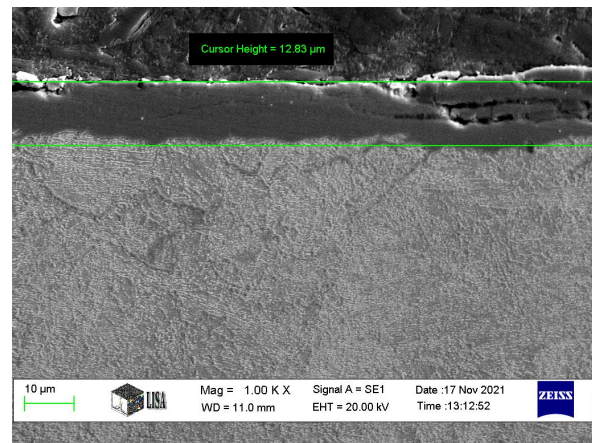
29. Ábra A karbonitridált minták keménység lefutása

4.4 Szövetvizsgálatok eredménye

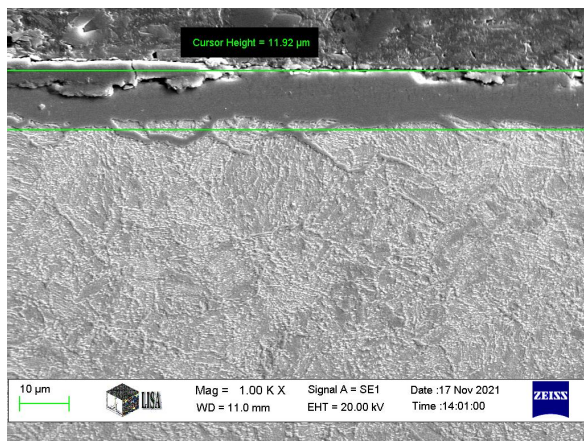
A keménységmérési vizsgálatok után metallográfiai vizsgálatokkal folytattam a kutatómunkát. A 8 karbonitridált mintából 4 mintáról készültek metallográfiai vizsgálatok. Ezekre a vizsgálatokra külön keresztmetszeti csiszolatot készítettem melegbeágyazó segítségével. A mintaelőkészítés 4 fokozatú csiszolópapíron, 3 μm -os gyémánt pasztával történő polírozással, végül 2%-os NITAL-al történő maratással történt. Az eredményeket **30-35. ábrákon** feltüntettem. Az összes minta esetében megfigyelhető, hogy a vegyületi réteg 10-12 μm vastagságú. Az alpmátrix szövetét minden minta esetében teljes egészében megeresztett homogén martenzit alkotja. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételekből nem lehetett megállapítani a diffúziós réteg vastagságát.



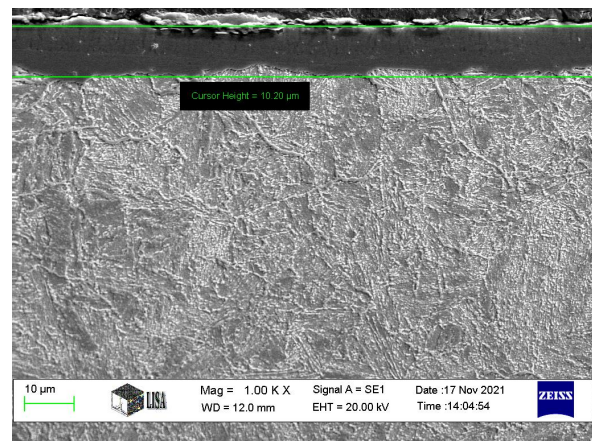
30. Ábra A 4-es minta vegyületi rétegének SEM felvétele 1000x-es nagyításban



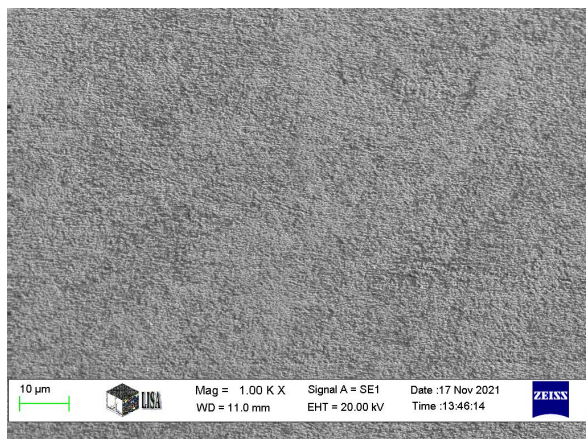
31. Ábra A 6-os minta vegyületi rétegének SEM felvétele 1000x-es nagyításban



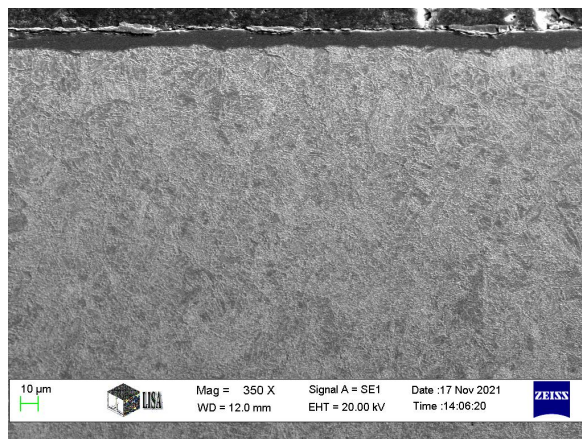
32. Ábra A 8-as minta vegyületi rétegének SEM felvétele 1000x-es nagyításban



33. Ábra A 10-es minta vegyületi rétegének SEM felvétele 1000x-es nagyításban



34. Ábra Az alapmátrix SEM szövetképe 1000x-es nagyításban

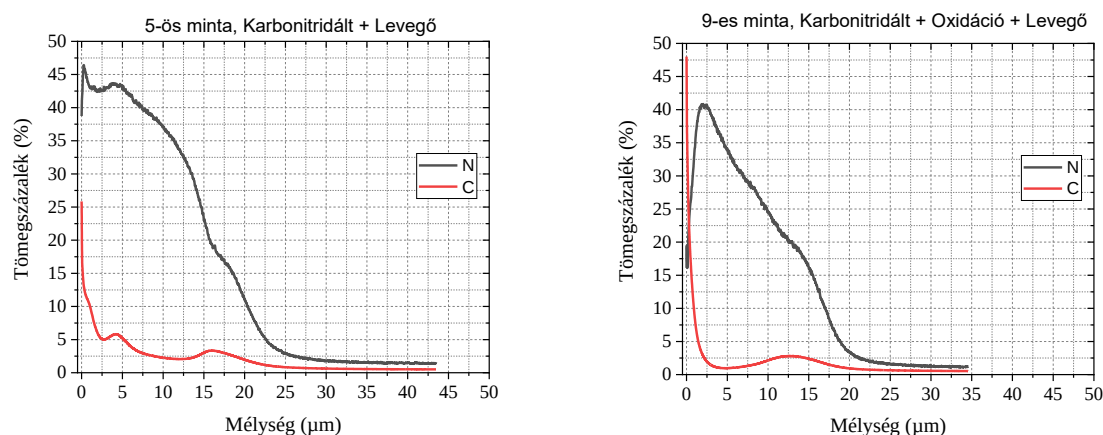


35. Ábra A karbonitridált minták elektronmikroszkópos képe 350x-es nagyításban

4.5 GDOES vizsgálat eredménye

A GDOES („Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy”) egy spektroszkópai módszer, ami kiválóan alkalmazható fémes, valamint nem fémes anyagok kvalitatív és kvantitatív elemzésére. A GDOES segítségével lehetséges a vizsgálandó anyag elemi összetételének, valamint rétegszerkezetének feltárására a mélység függvényében. Jelen esetben a nitrogén és az karbon eloszlására fókuszáltunk. A GDOES vizsgálatok az 5-ös mintánál 45 μm , a 9-es mintánál 35 μm mélységig történtek. A koncentrációgradiens mérésen kívül még készültek rétegprofil elemzések, amik a mátrix tömegszázalékos összetételét tartalmazzák a relatív szórásokkal, eredményét a **7-8. Táblázatok** tartalmazzák. A vegyületi rétegében nem egészen pontos a nitrogén koncentrációja, mert ilyen nagy koncentrációban nem állt rendelkezésre etalon (1% a maximum). A vizsgálatok eredményét a **36. Ábrán** látható diagrammok mutatják. A GDOES mérésekből megállapítható a vegyületi réteg vastagsága mely az 5-ös minta esetében 25 μm re, a 9-es minta esetében pedig 20 μm re tehető. Sajnos a diffúziós rétegről a GDOES nem nyújtott érdemi információt.

(A vizsgálatokat az Öntészeti Intézetben Dr. Kulcsár Tibor végezte)



36. Ábra A GDOES eredmények az 5-ös és 9-es mintán.

7. Táblázat Az 5-ös minta rétegprofil elemzésének eredménye

	C	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	V
m/m %	0.3361%	0.55%	0.2424%	0.1449%	0.983%	0.164%	0.2305%	0.0034%
Szórás	0.64	0.61	0.5	0.16	0.08	0.6	0.28	5.18
	P	S	Al	Co	N	Ti		
m/m %	0.0043%	0%	0.0253%	0.0006%	0.0034%	0%		
Szórás	2.27	0	0.23	17.06	0.77	0		

8. Táblázat A 9-es minta rétegprofil elemzésének eredménye

	C	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Mo	V
m/m %	0.3345%	0.6101%	0.2644%	0.1472%	1.0027%	0.1654%	0.2345%	0.0059%
Szórás	0.34	0.66	1.63	0.19	0.73	0.09	0.06	4.4
	P	S	Al	Co	N	Ti		
m/m %	0.0046%	0%	0.0266%	0.0051%	0.0034%	0%		
Szórás	6.05	0	1.36	13.22	3.49	0		

5 AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A különböző vizsgálati eljárások különböző előkészítést igényelnek és különböző információt szolgáltatnak a nitridált réteg szerkezetéről. Az általam alkalmazott négy eljárásra a következő a jellemző:

Keménység vizsgálat: roncsolásos vizsgálat, mintavételezéssel. Mind a vegyületi mind a diffúziós réteg vastagságáról ad információt egy megállapodásos módszerre hagyatkozva.

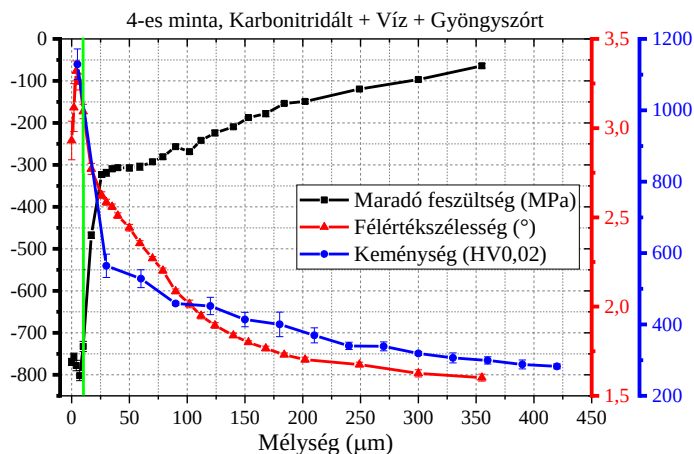
GDOES- roncsolásos vizsgálat, mintavételezéssel. Konkrét elemeloszlást ad meg, de csak a vegyületei réteg jellemzésére alkalmas.

Mikroszkópos vizsgálat: roncsolásos vizsgálat, mintavételezéssel. Csak a vegyületi réteg kimutatására alkalmas.

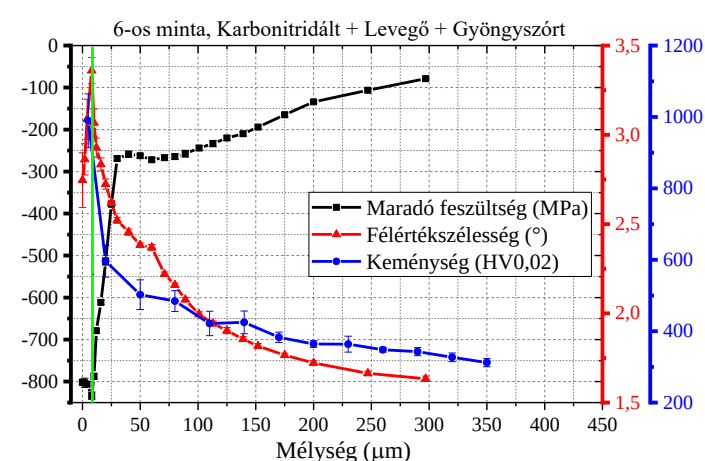
Röntgendiffrakciós maradó feszültség vizsgálat és profil analízis: kvázi roncsolásmentes vizsgálat, mintavételezés nélkül. A feszültségállapoton túl egyértelműen mutatja a vegyületi réteg és a diffúziós réteg vastagságát.

A különböző mérési módszerek által kapott eredményeket közös diagramban ábrázolva hasonlítom össze. A **37-40. Ábrák** mutatják a keménységmérésen és feszültségmérésen is átesett minták eredményeit. A vegyületi réteget itt is bejelöltem, a függőleges zöld vonal jelzi 10 μm mélységben. A maradó feszültségek és a keménységek kapcsolatáról az alábbi következtetést lehet levonni. A keménységek csökkenése a feszültségeknek a húzófeszültségek irányába történő elmozdulását vonja maga után. A maradó feszültségekre vonatkozóan azonban érdemes megemlíteni, hogy mind a négy minta esetében megfigyelhető egy plató jelenség is (25 μm -tól 75,125 μm -ig), ezt se a félértékszélesség, se pedig a keménység adatok nem reprodukálják.

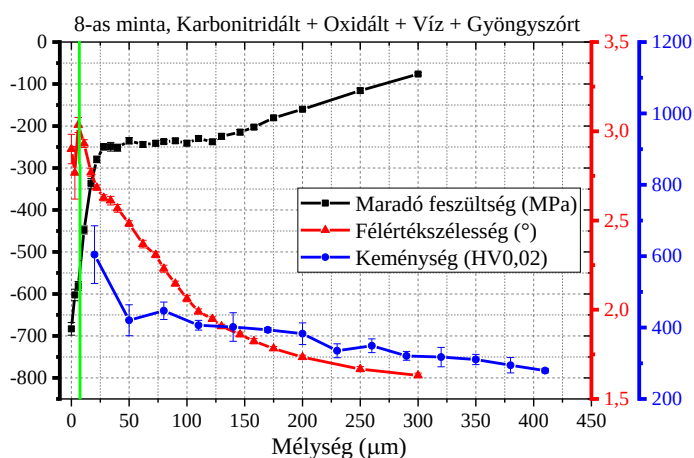
A félértékszélességek és a keménységek lefutása nagyon hasonló. A félértékszélességek csökkenése a keménységértékek csökkenését vonja maga után. Ezen paraméter azonban a keménységek lefutásához képest érzékenyebben reagál, és egy pontosabb képet nyújt a karbonitridálásról. Ez elsősorban annak köszönhető, hogy a félértékszélesség érzékenyebben reagál a mind a nitrogén koncentráció, mind az ötvözőfém kiválások okozta rácstorzulásra mint a keménység. A félértékszélességek pozitív tulajdonsága továbbá, hogy nagyságrendekkel nagyobb tartományról (a teljes besugárzott térfogatról) nyújt információt adott mélységben, mint a keménység, sokkal kisebb szórással.



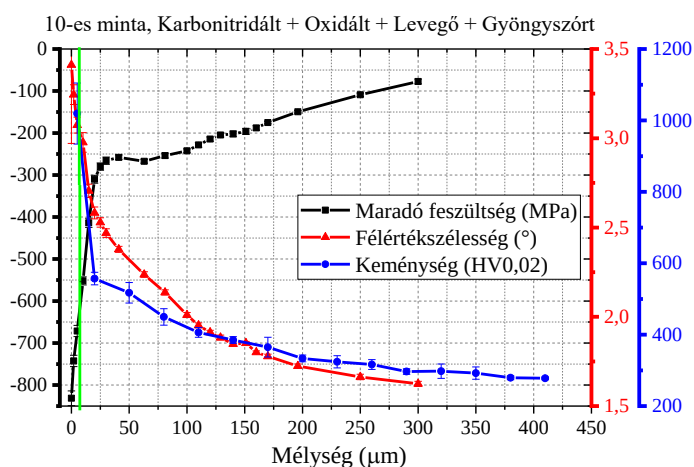
37. Ábra A karbonitridált, vízben hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja



38. Ábra A karbonitridált, levegőn hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja

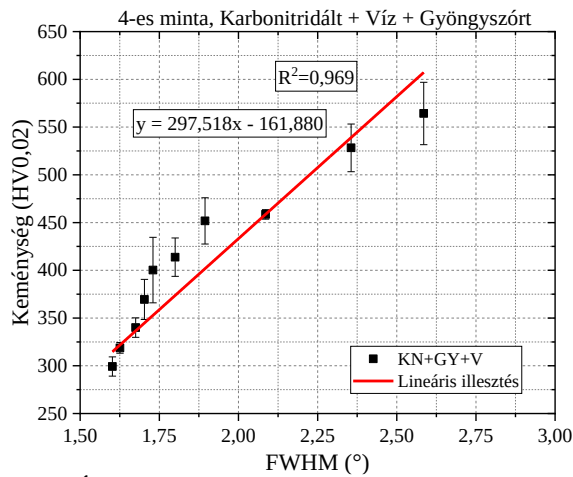


39. Ábra A karbonitridált, oxidált, vízben hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja

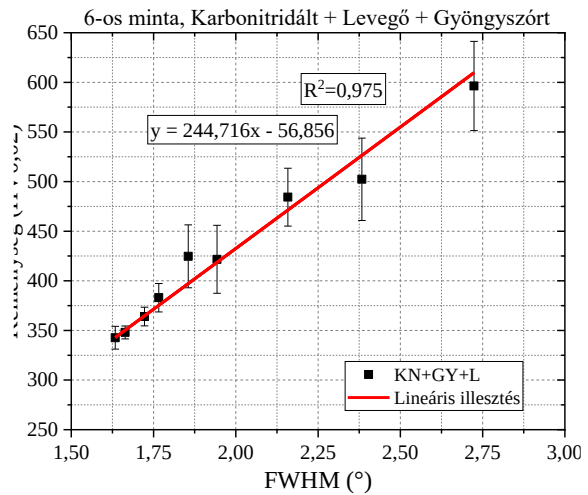


40. Ábra A karbonitridált, oxidált, levegőn hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja

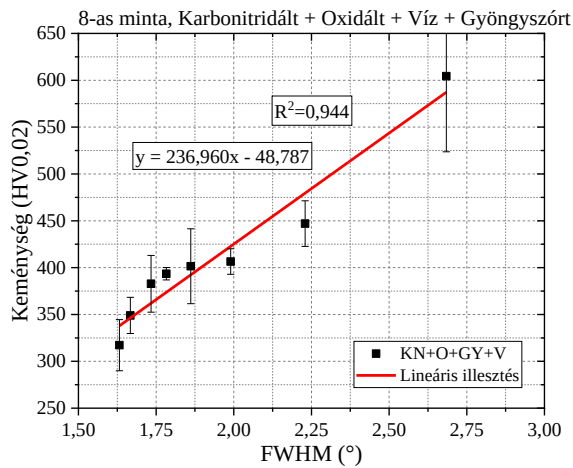
A félértékszélességek, valamint a keménység adatok közötti összefüggést a **41-44. Ábrák** mutatják. Ahogy arra az irodalomban számos kutató rámutatott, a félértékszélesség egy kiváló paraméter lehet az anyag keményedésének vizsgálatára. Ez annak köszönhető, hogy a félértékszélességek szoros kapcsolatban vannak a diszlokációsűrűséggel, valamint bármilyen ötvöző okozta rácstorzulással. A két adat között egy egyértelmű lineáris összefüggést lehet megállapítani. Kutatómunkám legfontosabb üzeneteként arra mutatok rá, hogy ha előzetes mérések segítségével már tisztában vagyunk egy adott ötvözet magkeménységével, és az ahhoz tartozó félértékszélességgel akkor ennek segítségével, adott ötvözetre, meghatározható a nitridált kéregvastagság, csak a röntgendiffrakciós maradó feszültség mérések segítségével.



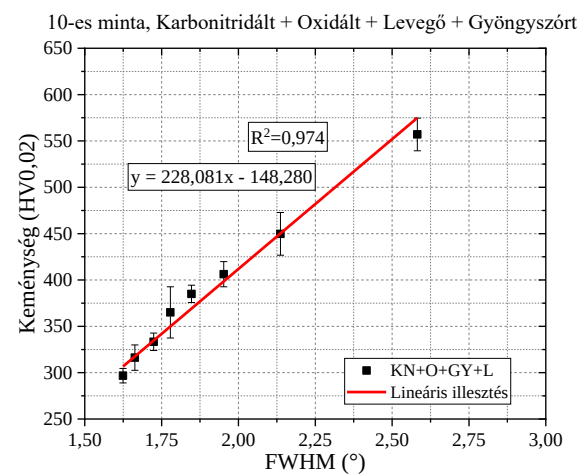
41. Ábra A karbonitridált, vízben hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja



42. Ábra A karbonitridált, levegőn hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység korrelációja



43. Ábra A karbonitridált, oxidált, vízben hűtött és végül gyöngyszórt minta feszültség, félértékszélesség és keménység mélységi profilja



44. Ábra A karbonitridált, oxidált, levegőn hűtött és végül gyöngyszórt minta félértékszélesség és keménység korrelációja

6 ÖSSZEGZÉS

TDK kutatómunkám során az acélok egy népszerű termokémiai felületötvöző hőkezelését vizsgáltam, a sófürdős karbonitridálást. Az ipari minőségbiztosítási folyamatnak szerves részét képezi az acél alkatrészek minősítése maradó feszültségre. Elsődleges célom, hogy ezen maradó feszültség mérés során már rögtön következtetni lehessen a karbonitridálásnak mind a vastagságára, mind pedig a minőségére, így továbbfejlesztve a módszert. Ezt a célt elsősorban a központnélküli röntgendiffraktométerek segítségével lehet elérni. Ezen diffraktométerek fő jellemzője, hogy a hátsó szögeknél, nagy felbontással képesek az interferencia jelet és annak változását rögzíteni, mely jel információ tartalma túl mutat az elsőrendű feszültségek meghatározásán. A harmadrendű feszültségek a kristályszerkezet nulla és egy dimenziós hibáinak jelenlétére vezethetőek vissza, a diffrakciós jel szélesedését okozzák, melyet szintén nagy felbontással tudok ezzel az eszközzel mérni. A karbonitridálás folyamatának legfontosabb része, hogy a felületi rétegekbe nitrogént diffundáltatnak a hőkezelés során. Ez az összetétel béli változás sokkal nagyobb érzékenységgel kimutatható központnélküli röntgendiffraktométerek segítségével, mint az eddig használt hagyományos módszerekkel. A kutatómunka során a Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai intézetben található Stresstech G3R központnélküli diffraktométer használtam.

Ipari körülmények között, 8 darab karbonitridált mintát állítottam elő, amiket további különféle technológiai folyamatoknak vetettem alá. A röntgendiffrakciós maradó feszültség mérések során nagy hangsúlyt fektettem a detektált interferenciafüggvények további kiértékelésébe (félértékszélesség, görbeillesztés). A röntgendiffrakciós vizsgálat mellett keménységmérést és elektronmikroszkópos szövetvizsgálatot is végeztem. A négy különböző módszerrel kapott információkat összefoglalva, az alábbi megállapításokat teszem:

- A karbonitridálás során kialakuló nitrogén koncentráció gradiensről a maradó feszültség mérés során lement félértékszélességek nyújtják a legbiztosabb információt.
- A vegyületi réteg vastagsága μm -re pontosan meghatározható csak a röntgendiffrakciós mérések eredményeiből.
- A félértékszélességek nagyságából következtetni lehet az anyag keménységére.

A különböző módszerekkel elvégzett mérések egymást kiegészítik, valamint rávilágítanak a konvencionális módszerek hátrányaira. A konvencionális módszereknél sok idő eltelik a mintaelőkészítéssel, legyen szó akár mintakimunkálásról, vagy egy időigényesebb melegbeágyazásról, vagy egy szomszédos labor vagy műhely túlterheltségéről.

Az általam javasolt vizsgálati eljárással időt, pénzt és energiát lehet spórolni a karbonitridált rétegek minősítésekor, kiváltképp, ha azt a már meglévő, maradó feszültséget minősítő eljárás

kiegészítéseként használják. A központnélküli diffraktométerekkel történő maradó feszültség mérések csak minimális előkészítést igényelnek (tisztá felület, egyes esetekben „gyurma” használata a megfelelően síkfelület biztosításához), és rögtön használható információt nyújtanak. Így akár 20-30 μm vizsgálata egy elektrokémiai polírozó segítségével információt adhat a vegyületi réteg vastagságáról, valamint a diffúziós réteg legmagasabb maradó feszültség és félértékszélességéről, utóbbi pedig közvetve a vizsgált alkatrész keménységéről.

7 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönettel tartozom Kulcsár Tibornak GDOES mérésekért, Kovács Árpádnak az elektronmikroszkópos felvételekért és Széll Attilának a TS Magyarország termelési vezetőjének a karbonitridált rétegek előállításában való segédkezéshez. Továbbá a TDK kutatómunkám az NKFI 119566K projekt támogatásával és az innovációs és technológiai minisztérium ÚNKP-21-2-I-ME-13 kódszámú új nemzeti kiválósági programjának a nemzeti, kutatási és innovációs

alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült.



8 IRODALOMJEGYZÉK

- [1] W.L. Kovacs, Commercial and Economic Trends in Ion Nitriding/Carburizing, in Ion Nitriding and Ion Carburizing, ASM Int. (1990) 5–12.
- [2] J.D. George E. Totten, ed., ASM handbook. 4: Heat treating, 9. print, ASM International, Materials Park, Ohio, 2009.
- [3] Z. Veres, E. Szabó, A. Roósz, Új hőkezelési lehetőség a fémtani, képlékenyalakítási és nanotechnológiai intézetben: gáznitridálás, Anyagmérnöki Tudományok. 37 (2012) 435–442.
- [4] N.M. Le, C. Schimpf, H. Biermann, A. Dalke, Effect of Nitriding Potential KN on the Formation and Growth of a “White Layer” on Iron Aluminide Alloy, Metall. Mater. Trans. B. 52 (2021) 414–424. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-02029-x>.
- [5] D.-C. Wen, Erosion and wear behavior of nitrocarburized DC53 tool steel, Wear. 268 (2010) 629–636. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.10.012>.
- [6] M. Kaszuba, The application of a new, innovative, hybrid technology combining hardfacing and nitriding to increase the durability of forging tools, Arch. Civ. Mech. Eng. 20 (2020) 122. <https://doi.org/10.1007/s43452-020-00122-1>.
- [7] G.E. Totten, ed., Steel heat treatment: metallurgy and technologies, 2nd ed, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [8] C.F. Floe, Method of nitriding, US2437249A, 1948. <https://patents.google.com/patent/US2437249A/en#nplCitations> (accessed September 23, 2021).
- [9] P.A. Bulla, Hagymányos és korszerű nitridálási technológiák összehasonlító vizsgálata, BSc Szakdolgozat, Miskolci Egyetem, 2012.
- [10] D. Pye, Practical nitriding and ferritic nitrocarburizing, ASM International, Materials Park, Ohio, 2003.
- [11] H. Beyer, P. Biberbach, C. Scondo, Process for nitriding iron and steel in salt baths regenerated with triazine polymers, US4019928A, 1977. <https://patents.google.com/patent/US4019928A/en> (accessed September 25, 2021).
- [12] M. Johannes, Apparatus for nitriding of metals, US3208885A, 1965. <https://patents.google.com/patent/US3208885A/en> (accessed September 25, 2021).
- [13] I. Cassel, Manual of Heat-treatment and Casehardening, 7th ed., Imperial Chemical Industries, 1964.
- [14] Salt Bath nitriding Oxidizing Process Bangalore, Oxidizing Treatment Services, Industrial Oxidizing Process, Oxidizing Treatment Process Bangalore, India, (n.d.). http://www.nitridingprocess.com/salt_bath_nitriding.html (accessed November 14, 2021).
- [15] V.T. Bonow, D.S. Maciel, N.L. Fenner, A. Reguly, A. Zimmer, C.G. Zimmer, Nitriding in non-toxic salts bath: An approach to implement cleaner production in the metallurgic industry, Clean. Eng. Technol. 4 (2021) 100169. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100169>.
- [16] R.W. Reynoldson, Heat Treatment in Fluidized Bed Furnaces, ASM International, n.d.
- [17] J.R. Davis, ed., Surface hardening of steels: understanding the basics, ASM International, Materials Park, OH, 2002.
- [18] M.-L. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramaix, P. Jacquot, Improvement of the corrosion resistance of low-pressure nitrided and post-oxidized steels by a polymer impregnation final treatment, Surf. Coat. Technol. 154 (2002) 113–123. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01707-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01707-8).
- [19] M. Heydarzadeh Sohi, M. Ebrahimi, A. Honarbakhsh Raouf, F. Mahboubi, Effect of plasma nitrocarburizing temperature on the wear behavior of AISI 4140 steel, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) S84–S89. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.04.054>.
- [20] H.-J. Spies, 6 - Corrosion behaviour of nitrided, nitrocarburised and carburised steels, in: E.J. Mittemeijer, M.A.J. Somers (Eds.), Thermochem. Surf. Eng. Steels, Woodhead Publishing, Oxford, 2015: pp. 267–309. <https://doi.org/10.1533/9780857096524.2.267>.
- [21] A. Alsaran, H. Altun, M. Karakan, A. Çelik, Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behaviour of plasma nitrided AISI 5140 steel, Surf. Coat. Technol. 176 (2004) 344–348. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00770-9](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00770-9).

- [22] A. Esfahani, M. Heydarzadeh Sohi, J. Rassizadehghani, F. Mahboubi, Effect of treating atmosphere in plasma post-oxidation of nitrocarburized AISI 5115 steel, *Vacuum*. 82 (2007) 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.05.005>.
- [23] DIN Standard, Hardness depth of heat-treated parts; determination of the effective depth of hardening after nitriding, 1979.
- [24] NHD – nitriding hardness depth, (n.d.). <https://www.emcotest.com/en/the-world-of-hardness-testing/hardness-know-how/applications-tips/curve-measurements/nhd-nitriding-hardness-depth/> (accessed November 14, 2021).
- [25] F.E. Harris, Case Depth, *Met. Prog.* 44 (1943) 65.
- [26] A. Sorsa, S. Santa-aho, C. Aylott, B.A. Shaw, M. Vippola, K. Leiviskä, Case Depth Prediction of Nitrided Samples with Barkhausen Noise Measurement, *Metals*. 9 (2019) 325. <https://doi.org/10.3390/met9030325>.
- [27] A. Stupakov, R. Farda, M. Neslušán, A. Perevertov, T. Uchimoto, Evaluation of a Nitrided Case Depth by the Magnetic Barkhausen Noise, *J. Nondestruct. Eval.* 36 (2017) 73. <https://doi.org/10.1007/s10921-017-0452-2>.
- [28] G.H. Farrahi, H. Ghadbeigi, An investigation into the effect of various surface treatments on fatigue life of a tool steel, *J. Mater. Process. Technol.* 174 (2006) 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.01.014>.
- [29] G. Castro, A. Fernández-Vicente, J. Cid, Influence of the nitriding time in the wear behaviour of an AISI H13 steel during a crankshaft forging process, *Wear*. 263 (2007) 1375–1385. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.02.007>.
- [30] G.E. Totten, M.A.H. Howes, T. Inoue, eds., *Handbook of residual stress and deformation of steel*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2002.
- [31] B. Schwarz, H. Göhring, S.R. Meka, R.E. Schacherl, E.J. Mittemeijer, Pore Formation Upon Nitriding Iron and Iron-Based Alloys: The Role of Alloying Elements and Grain Boundaries, *Metall. Mater. Trans. A*. 45 (2014) 6173–6186. <https://doi.org/10.1007/s11661-014-2581-x>.
- [32] F.T. Hoffman, U. Kreft, T. Hirsch, P. Mayr, In-situ measurement of residual stresses during the nitriding process, in: *ASM International, Materials Park, OH (United States), Cleveland, OH (United States), 1995*. <https://www.osti.gov/biblio/389757-situ-measurement-residual-stresses-during-nitriding-process> (accessed October 5, 2021).
- [33] E. Macherauch, H. Wohlfahrt, U. Wolfstiegl, Practical Definition of Residual Stresses, in: *Freiburg, Germany, 1973*: pp. 201–211.
- [34] M. Pérez, F.J. Belzunce, A comparative study of salt-bath nitrocarburizing and gas nitriding followed by post-oxidation used as surface treatments of H13 hot forging dies, *Surf. Coat. Technol.* 305 (2016) 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.003>.
- [35] S. Jegou, L. Barrallier, G. Fallot, Gaseous nitriding behaviour of 33CrMoV12-9 steel: Evolution of the grain boundaries precipitation and influence on residual stress development, *Surf. Coat. Technol.* 339 (2018) 78–90. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.068>.
- [36] B. Pinheiro, J. Lesage, I. Pasqualino, E. Bemporad, N. Benseddiq, X-ray diffraction study of microstructural changes during fatigue damage initiation in pipe steels: Role of the initial dislocation structure, *Mater. Sci. Eng. A*. 580 (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.05.042>.
- [37] V. Llana, F.J. Belzunce, Study of the effects produced by shot peening on the surface of quenched and tempered steels: roughness, residual stresses and work hardening, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 475–485. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.110>.
- [38] A. da Silva Rocha, T. Strohaecker, V. Tomala, T. Hirsch, Microstructure and residual stresses of a plasma-nitrided M2 tool steel, *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 24–31. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00063-8](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00063-8).
- [39] V. Bhavsar, A. Gujar, N. Manthani, N. Patil, V. Pawar, M.K. Mishra, R. Singh, Influence of Nitrocarburizing and Post-Oxidation on Surface Characteristics, Fatigue, and Corrosion Fatigue Behaviour of AISI 4330V Steel, *Trans. Indian Inst. Met.* 73 (2020) 2471–2479. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02054-z>.
- [40] A. Campagnolo, M. Dabalà, G. Meneghetti, Effect of Salt Bath Nitrocarburizing and Post-Oxidation on Static and Fatigue Behaviours of a Construction Steel, *Metals*. 9 (2019) 1306. <https://doi.org/10.3390/met9121306>.

- [41] S.M. Hassani-Gangaraj, A. Moridi, M. Guagliano, A. Ghidini, M. Boniardi, The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and micro-structure of a low-alloy steel, *Int. J. Fatigue*. 62 (2014) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.04.017>.
- [42] S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, Microstructural evolution during nitriding, finite element simulation and experimental assessment, *Appl. Surf. Sci.* 271 (2013) 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.154>.
- [43] P. Bárcy, E. Fuchs, *Metallográfia I. Röntgenes finomszerkezetvizsálatok*, Budapest Tankönyvkiadó, 1981.
- [44] A.D. Krawitz, *Introduction to diffraction in materials, science, and engineering*, John Wiley, New York, 2001.
- [45] V. Mertinger, *Diffrakciós Módszerek*, (2016).
- [46] J. Majtényi, *Fogasléc előgyártmány előállításának maradó feszültség vonatkozásai*, PhD, Miskolci Egyetem, 2020.
- [47] D. Cseh, *Maradó feszültség relaxációja fárasztó igénybevétel közben*, PhD, Miskolci Egyetem, 2018.
- [48] M. Seps, V. Mertinger, M. Benke, Sample cutting-free pole figure measuring method for centreless diffractometers in modified X mode, *Mater. Charact.* 151 (2019) 351–357. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.03.031>.
- [49] AISI 4130 Alloy Steel (UNS G41300), *AZoM.Com.* (2012). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6742> (accessed October 4, 2021).