



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDÁMNYI EGYETEM

GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR

ANYAGTUDOMÁNY ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI KONFERENCIA

KORSÓS KRISZTIÁN

**A PLAZMANITRIDÁLÁS SORÁN FELLÉPŐ
ÜREGKATÓD HATÁS KIALAKULÁSÁNAK ÉS
BEFOLYÁSOLÓ TÉNYEZŐJÉNEK VIZSGÁLATA**

KONZULENS:

Dr. KOVÁCS DORINA

(ADJUNKTUS, ANYAGTUDOMÁNY ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK)

2022

NYILATKOZATOK

Elfogadási nyilatkozat

Ezen dolgozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a Tudományos Diákköri Konferenciára előírt valamennyi tartalmi és formai követelménynek, továbbá a célkitűzésekben megfogalmazottaknak maradéktalanul eleget tesz. Ezen dolgozatot a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja: 2022. 11. 07.

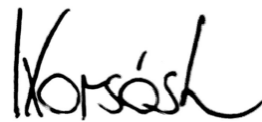


.....
Dr. Kovács Dorina

Nyilatkozat az önálló munkáról

Alulírott, Korsós Krisztián (SBL536) a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem hallgatója, büntetőjogi és fegyelmi felelősségem tudatában kijelentem és sajátkezű aláírással igazolom, hogy ezt a dolgozatot meg nem engedett segítség nélkül, saját magam készítettem, és dolgozatomban csak a megadott forrásokat használtam fel. Minden olyan részt, melyet szó szerint vagy azonos értelemben, de átfogalmazva más forrásból átvettem, egyértelműen, a hatályos előírásoknak megfelelően, a forrás megadásával megjelöltem.

Budapest, 2022. 11. 07.



.....
Korsós Krisztián

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Dr. Kovács Dorina tanárnőnek a kutatási munka alatt mutatott útmutatását és türelmét. Külön köszönet illeti naprakészségét és lelkesedését, azt, hogy bármilyen napon és napszakban készen állt segítségünkre lenni és munkásságunk előrehaladását támogatni.

Köszönet illeti Dr. Blücher József professzor urat a 2022-es év nyarán biztosított útmutatásért, oktatásért és közös munkáért. A Professzor úr nélkül ez a dolgozat sem jöhetett volna létre, tekintettel arra, hogy ő biztosította az ötletet a kutatáshoz és ő végezte el azokat a szükséges és módosításokat az általa készített plazmanitridáló berendezésen, amik nagyban elősegítették kutatásomat.

Köszönet illeti a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Anyagtudomány és Technológia tanszékét, hogy rendelkezésünkre bocsátották a laboratóriumaikban található gépeket, eszközöket, szabad bejárást biztosítottak a laboratóriumokba és igény esetén bármely munkatárs rendelkezésünkre állottak.

Összefoglalás

A nitridálás a mai napig az egyik legrohamosabban fejlődő termokémiai felületkezelések egyike. Ennek kutatása és fejlesztése kiemelt figyelmet élvez mind az ipari, mind az akadémiai szakemberek körében. Ma az ipar három egymástól jelentősen eltérő nitridálási eljárást alkalmaz, melyek a sófürdős-, gáz-, valamint a plazmaközegekben végzett nitridálások. Ezen felületkezelések közül is jelen pillanatban a plazmanitridálás és annak két változata, az egyenáramú, valamint az aktív ernyős plazmanitridálás tűnik a legkedvezőbbnek, mind vezérelhetőségi, tervezhetőségi, valamint környezeti szempontból. A technológia előnyei már jól ismertek, ugyanakkor hátrányaival, azok hatásmechanizmusával és kialakulásával kevesebbet foglalkozunk. A két plazmanitridálási technológia változat tekintetében tudott, hogy az egyenáramú technológia hatékonyság, hatásfok, kialakítható rétegvastagság és rétegminőség tekintetében felülmúlja aktív ernyős párját, ugyanakkor olyan nehézségek merülhetnek fel a kezelés során, amelyek ellehetetlenítik vagy nagymértékben megnehezítik az eljárás ipari alkalmazását. A kezelés során fellépő problémák közül kiemelt figyelmet kell szentelni az üregkatód hatás jelenségének, mely a bonyolult geometriákat és kis furatokkal vagy bemetszésekkel ellátott próbatesteket érinti és adott esetben nemhogy meggátolja a megfelelő felületi réteg kialakítását, de akár maradandóan károsíthatja a termék integritását. Tekintettel arra, hogy az üregkatód hatás szorosan összefügg a plazmafizika tudományával, így elméleti leírása nehézkes, tapasztalati kiismerése ugyanakkor annál könnyebben megoldható. Dolgozatom során egy 42CrMo4 nemesíthető acélból készült, speciális geometriával rendelkező próbatesten határozom meg az üregkatód hatás kialakulásának feltételeit a nyomás és furatméret függvényében. Kutatási célom meghatározni azokat a biztonságos paramétereket, melyek mellett az eljárás megfelelő hatékonysággal kivitelezhető és károsító hatásai elkerülhetők. Mindemellett külön figyelmet fordítok a kialakult nitridált rétegre, szövetszerkezetre, így megállapítva, hogy mik azok a paraméterek, melyek mellett az eljárás úgy kivitelezhető, hogy még ha az üregkatód hatás fenn is áll, ne okozzon olyan károkat a termékben, amely annak értékének csökkenéséhez vagy teljes elvesztéséhez vezethet.

Kulcsszavak: plazmanitridálás, üregkatód hatás, nemesíthető acél, rétegvastagság

Summary

Nitriding is one of the most rapidly developing thermochemical surface treatments to date. Its research and development receive special attention among both industrial and academic professionals. Today, the industry uses three significantly different nitriding processes, which are the liquid-, gas-, and plasma-based nitriding. Among these surface treatments, plasmanitriding and its two versions, direct current, and the active screen technology, seem to be the most favorable now, both from the point of view of controllability, designability and environmental aspects. The advantages of the technology are already well known, but at the same time, we deal less with its disadvantages, regarding their mechanisms of action and their development. As for the the two plasma nitriding technology versions, we know that the direct current technology is superior to its active shield counterpart in terms of efficiency, effectiveness, layer thickness and layer quality, but at the same time, factors may arise during the treatment that make the industrial application of the process impossible or greatly difficult. Among the problems that arise during the treatment, special attention should be paid to the phenomenon of the hollow cathode effect, which affects complex geometries and test specimens with small holes or incisions and, in a given case, not only prevents the formation of the appropriate surface layer but can even permanently damage the integrity of the product. Given that the hollow cathode effect is closely related to the science of plasma physics, its theoretical description is difficult, but its empirical understanding is all the easier to solve. In the course of my thesis, I determine the conditions for the development of the hollow cathode effect as a function of pressure and hole size on a test specimen made of 42CrMo4 steel with a special geometry. My research goal is to determine the safe parameters under which the procedure can be carried out with sufficient efficiency and the harmful effects can be avoided. In addition, I pay special attention to the formed nitrided layer and microstructure, thus establishing the parameters under which the process can be carried out in such a way that even if the hollow cathode effect exists, it does not cause damage to the product that would lead to a decrease in its value.

Keywords: plasmanitriding, hollow cathode effect, 42CrMo4, layer thickness

Tartalom

1. Bevezetés.....	7
2. Szakirodalmi összefoglaló	9
2.1 A termokémiai eljárások	9
2.2 A nitridálás alapjai.....	11
2.3 A nitridálás eljárásváltozatai	16
2.3.1 Pornitridálás.....	16
2.3.2 Fluidfűrdős eljárás	17
2.3.3 Sófűrdős nitridálás	18
2.3.4 Gáznitridálás	20
2.4 A plazmanitridálás.....	23
2.5 A DCPN eljárás során felmerülő nehézségek	26
2.5.1 Az élhatás.....	27
2.5.1 Hőmérséklet szabályozási problémák.....	28
2.5.3 Ívképződés	29
2.5.4 Az üregkatód hatás.....	30
3. Esettanulmányok	32
4. Célkitűzések és módszertan	34
4.1 A kiválasztott vizsgálati típusok.....	36
4.1.1 Rétegvizsgálat mikroszkóppal	37
4.1.2 A pásztázó elektronmikroszkóp, a SEM és EDS vizsgálat.....	37
4.1.3 Mikrokeménységmérés	38
4.2 Mérés menete	38
5. Mérési eredmények	40
5.1 A nitridálási paraméterek hatása az ÜKH-ra.....	40
5.2 Optikai mikroszkóppal végzett vizsgálatok.....	42
5.3 SEM és EDS vizsgálatok.....	44
5.4 A keménységmérés eredményei	46
6. Eredmények összefoglalása	48
7. Jövőbeni célkitűzések.....	49
Irodalomjegyzék.....	51

1. Bevezetés

A nitridálás ma már vitathatatlanul az egyik legszéleskörűbben alkalmazott termokémiai eljárás mind az iparban, mind az akadémiai körökben. A nitridálás, mi maga egy nitrogén diffúzió alapuló termokémiai eljárás, ma már több, az iparban alkalmazott eljárás változattal rendelkezik. Habár valamennyi eljárás rendelkezik maga előnyeivel és hátrányaival, az eljárás között kiemelkedő figyelmet érdekel a plazmaközegben végzett egyenáramú plazmanitridálás (DCPN – Direct Current Plasmanitriding).

A plazma közegen alapuló technológia az elektronika rohamos fejlődésével jelent meg és rendelkezik minden korszerű technológia előnyeivel, mint a magasszintű szabályozhatóság, irányíthatóság és reprodukálhatóság. Mindezek mellett rendelkezik olyan előnyökkel is, mint a környezet kisebb mértékű terhelése és a nagyobb mértékű biztonság. Ezeket az előnyöket későbbi fejezeteinkbe részletesen is taglalni fogom.

Ugyanakkor a plazma eljárás is rendelkezik a maga hátrányaival. Az eljárás még korántsem lett tökéletesítve, így a kezelhető felületek geometria és bonyolultság szempontjából limitáltak, az eljárásérzékeny a felület tisztaságára és olyan, a termék kezelés utáni integritását nagymértékben veszélyeztető jelenségek léphetnek fel, mint az üregkátód hatás, valamint az élhatás. (Cserjésné Sutyák et al., 2015)

Az egyenáramú plazmanitridálás gyengeségeit kiküszöbölendő jelent meg a későbbi években a plazmanitridálás ma ismert másik eljárás változata, az aktív ernyős plazmanitridálás (ASPN – Active Screen Plasmanitriding). A technológia változat sikeresen küszöbölte ki elődjének hibáit, ugyanakkor új, saját kérdéseket, problémákat vetett fel. Az ASPN eljárás egyik jelentősebb hátránya a DCPN eljáráshoz képest az eljárás hatékonysága és hatásfoka, így a DCPN eljárás a mai napig nem szorult ki az iparból és a kutatói szférából.

Dolgozatom során egy a DCPN eljárást érintő és azt geometriai komplexitásában gátló jelenséget, az üregkátód hatást vizsgálom meg azzal a céllal, hogy kialakulásának paramétereit meghatározzam és a kialakulás esetén a kezelt termék gyakorolt hatását felmérjem. Az üregkátód hatás maga a nitridálandó termékek zsákfurataiban és bemetszéseiben jelentkező, túl-ionizációs folyamat. Említésre méltó azonban, hogy az üregkátód hatás, mint jelenség a kevésbé kutatott mérnöki területekhez tartozik, tekintettel arra, hogy az ipari szakemberek megfelelő mértékben fel vannak készülve az elkerülésére. Az ipari

gyakorlatban a kritikus méretű furatokat jellemzően árnyékolják, vagyis valamilyen nem vezető anyaggal kitömik, illetve letakarják, így meggátolva a jelenség fellépését. Ugyanakkor megemlítendő, hogy az árnyékolt furat nem csak az üregkatód hatást nem szenved el, de a nitridálás során kialakuló nitridált réteg sem képes kialakulni rajta. (Axinte et al., 2011)

Belátható, hogy a felületkezelés során jelentkezhetnek olyan alkatrészek, ahol a belső felületek, furatok kezelése és így módon az üregkatód hatás kialakulása elkerülhetetlen és ebben az esetben a jelenség átfogóbb ismerete elengedhetlenné válik a műszaki iparban.

2. Szakirodalmi összefoglaló

A dolgozat ezen fejezetében, a kutatás átfogóbb megértéséhez szükséges irodalmakból és forrásokból válogatva, ismertetem a termokémiai eljárások alapjait, különös tekintettel dolgozatom központi technológiájára, a nitridálásra.

2.1 A termokémiai eljárások

A műszaki területeken használt anyagok tárháza széleskörű. A műszaki szakember az új termékek megtervezésekor szabadon válogathat a polimerek, kerámiák és fémek, valamint ezen anyagok különböző kompozitjai közül. A használt anyagot jellemzően mechanikai tulajdonságainak megfelelősége és ára alapján fogja kiválasztani a tervező. Ezen a ponton érdemes megemlíteni, hogy valamennyi anyag mechanikai tulajdonságai nincsenek rögzítve, sőt a megfelelő eljárásokkal széles skálán változtatni lehet azt. Dolgozatom témája, a nitridálás technológiája a fémek anyagcsoportjára exkluzív technológia – habár érdemes megjegyezni, hogy az ASPN technológiával egyes polimerek is nitridálhatók – így ebben a fejezetben a fémekre jellemző tulajdonságmódosításokra fókuszálok. (Kocsisné, 2013)

A tulajdonságok módosításához először is átfogó ismeretekre van szükség a fémek mechanikai jellemzői meghatározó hatások területén. A fémek anyagcsoportjának felületi és térfogati mechanikai tulajdonságait meghatározza az anyag kémiai összetétele, szövetszerkezete és maradó feszültségei. (Réti, 1983)

Ezen tulajdonságok azon túlmenően, hogy maguk módosíthatják az anyagot, egymásra is hatást gyakorolnak. Praktikus példa miszerint a nyomófeszültségek elősegítik, míg a húzófeszültségek elősegítik az ausztenites szövetszerkezet kialakulását, amely szövetszerkezet közvetlenül meghatározza a szerkezetre jellemző mechanikai tulajdonságokat ép úgy, mint maga a feszültség, ami jellemzi az adott szerkezetet. (Tier, 1998)

Ugyanakkor előfordul az is a műszaki gyakorlatban, hogy az adott anyagból készült termék a térfogata mentén eltérő mechanikai hatásoknak van kitéve és így a szerkezet felé támasztott elvárások is a térfogat mentén változnak. Egy ilyen terméket keresztmetszetben heterogén műszaki szerkezetnek nevezünk, amelynek előállításának egyik lehetséges módja az adott darab felületkezelése, amellyel effektíven tudjuk változtatni a felületi tulajdonságokat, míg akár a térfogati tulajdonságok érintetlenül is maradhatnak. Egy ilyen

szerkezet előállításának kulcsa az, hogy a korábban említett tulajdonságmódosító megoldásokat úgy visszük véghez, hogy azok hatását a felületre koncentráljuk. (Németh et al., 1983)

A teljesség igénye nélkül néhány ilyen műszaki megoldás:

- A felület képlékeny alakításával a felületi diszlokációsűrűség növelése görgőzés-sel, sörétezéssel, homokszórással.
- A felület szövetszerkezetének megváltoztatása nagyobb szilárdságú szövetelemre felületi edzéssel.
- A felület kémiai összetételének megváltoztatása termokémiai eljárásokkal, felületi ötvözésekkel.

Fejezetünk az utóbbi szilárdságnövelő és tulajdonságmódosító hatást, vagyis a termokémiai vagy termodiffúziós felületkezelések tudományát taglalja részletesebben tekintettel arra, hogy a nitridálás minden eljárás változata ebbe, a hőkezelés tudományterületéhez tartozó műszaki jelenségbe tartozik. A termokémiai kezelések során két fizikai folyamat folyhat:

- Adszorpciót követő diffúziós folyamatok, majd az ötvözők koncentrációjának növelése az oldódás határáig, végül gyors hűtés. Ilyen esetekben egy allotróp átalakulással túltelített szilárd oldatot hozunk létre. Tipikus példa a folyamatra a betétedzés.
- Adszorpciót követően kemény vegyületfázis létrehozása a felületen, idegen metalloid fázis megjelenése az alapfázisban, végül hűtés utáni további kiválásos keményedés. Jellemző példa az eljárásra a nitridálás.

Ezen fizikai folyamatokat persze több termokémiai eljárás is képviseli, amelyek között a mérvadó különbség a kialakult rétegszerkezet, az eljáráshoz szükséges alapanyag, valamint a technológia ára és végül a környezetre gyakorolt káros hatásuk, ami az eljáráshoz használt adott esetben környezetkárosító anyagokból eredhet. Mindemellett a termokémiai eljárások, amelyek jellemzően egy, a kezelés alapját képező anyagból nagy koncentrációval rendelkező közeggel rendelkeznek, feloszthatók az említett közeg halmazállapota szerint is (Gallo, 2010).

Lehetséges termokémiai felületkezelést végezni szilárd közegben (például szilárd közegű cementálás esetén), mely esetben jellemzően szilárd-por halmazállapotban biztosítjuk a felületbe jutatandó anyagot. Ilyen eljárás a szénben történő izzítás, amikor is a nagy hőmérsékletű vas képes az azt izzító szén széntartalmát felvenni diffúzió útján, így reprodukálva a cementálás technológiáját. A szilárd közegű eljárások ma már korszerűtlennek számítanak, ugyanakkor egyszerű kivitelezhetőségük és olcsóságuk miatt kisüzemi termelés mellett vagy egyedi gyártás esetén továbbra is rendelkeznek létjogosultsággal (Cserjésné Sutyák et al., 2015).

Lehetséges folyadék közegben végezni termokémiai eljárásokat melyek jellemzően rendkívül termelékenyek, ugyanakkor nehezen szabályozhatók és monitorozhatóak. A gázközegű technológiák jelentősen jobban szabályozhatók, automatizálhatók és környezet-szennyező hatásuk is jelentősen kisebb, mint a korábban említett technológia és mindezen túl ezek a technológiák tovább fejleszthetők vákuum alkalmazásával vagy a gázközeg plazma halmazállapotba való átvitelével. Belátható tehát, hogy a jövő perspektíváit a gázközegű termokémiai felületkezelések fejlesztett változatai képezik, amely a nitridálás esetén a plazmanitridálás technológiáját jelenti.

2.2 A nitridálás alapjai

A nitridálás a termokémiai eljárások közé tartozó felületkezelő eljárás, amely alapja az, hogy a vas emelt hőmérsékleten nagy affinitást mutat a nitrogén felé. Szobahőmérsékleten a vas rács termikus rezgőmozgása nem megfelelő mértékű ahhoz, hogy a nitrogén atomok diffúzió útján abba bejuthasson és így interstíciós ötvözőként torzítja annak rácsát, így növelve annak felületi mechanikai tulajdonságait. A nitridálás kezelési hőmérsékletén, ami $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ azonban a diffúziós folyamat szabadon zajlik és a nitridálás technológiája lehetőségessé válik. Ezen logika mentén a nitridálás véghezviteléhez nitrogénben gazdag közegre és emelt hőmérsékletre van szükségünk. (Lizák et al., 1983) A nitrogén interstíciós ötvöző létén túl képes az acélban található vassal és az acél ötvözőivel nitrideket, valamint komplex karbonitrideket képezni, melyek még tovább tudják növelni a nitridált acél felületi keménységét és ezen túl kopásállóságot, és javult tribológiai tulajdonságokat tudnak biztosítani a nitridált acélterméknek. Az így kialakult nitridek keménysége igen nagy, gyorsacélok esetén akár $\sim 1600\text{ HV}$ keménységet is elérhetik (Korsós, 2021).

Függetlenül attól, hogy eltérő sikerességgel és hatékonysággal majdnem minden acél nitridálható, elsősorban a nitridálásra szánt acélok Ac1 hőmérséklet alá hevített lágyított vagy normalizált acélok. Szövetszerkezetüket tekintve perlit és ferrit fázisokból állnak, tehát a hatékonyan nitridálható acélt elsősorban ferrit és karbid alkotja. Ötvözőiket tekintve jellemzően erős nitridképzőket tartalmaznak. A korábbi megfontolások szerint a nitridálásra szánt acélok a következők:

- Nitridálható vagy nitridálásra kifejlesztett acélok.
- Szerszámacélok, gyorsacélok tekintettel arra, hogy felhasználásuk tekintetében a nitridálás kiváló felületi tulajdonságokat képes biztosítani.
- Gyengén és közepesen ötvözött króm vagy alumínium tartalmú acélok.

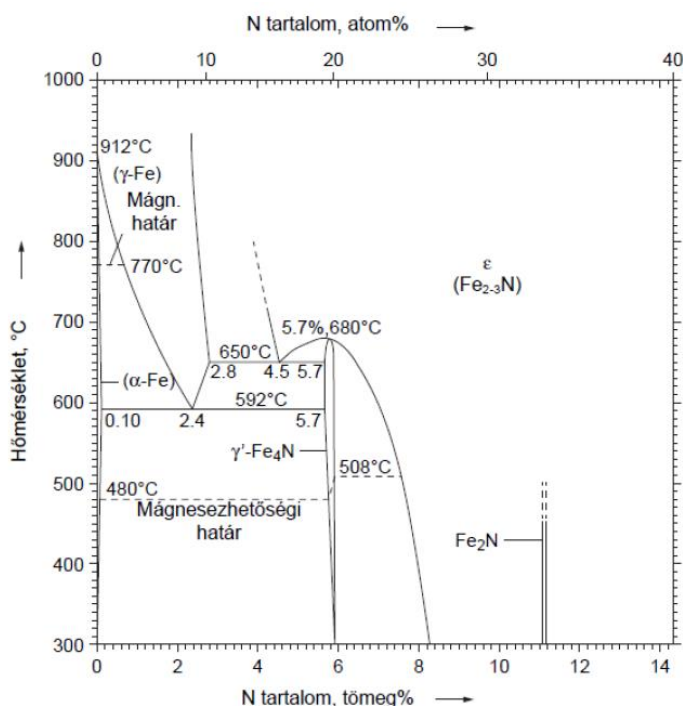
A nitridálás során a vas a nitrogénnel több különböző fázis alakíthat ki. A lehetséges fázisok felsorolás szerűen és fő ismertetőjegyeik a következők (Cross, 1978):

- α -fázis: avagy nitroferrit, intresztíciós szilárd oldat, ahol a nitrogén a térközepes köbös vasrács oktaéderes hézagjait tölti ki.
- γ -fázis: más néven nitroausztenit, felületen középpontos köbös rácsú szilárd oldat, ahol a nitrogén molekulák a vasrács oktaéderes hézagjaiban találhatóak. Egyensúlyi hűtés mellett, eutektoidos reakció keretein belül nitroferritté és γ' -fázissá bomlik. Az így kialakult fázisok együttes neve a braunit.
- α' -fázis: más néven nitromartenzit, a nitroausztenit fázis gyors hűtésekor keletkezik, szerkezetét tekintve térközepes tetragonális rácsú, kialakulását tekintve hasonló az acélra jellemző martenzites szövetszerkezetre
- α'' -fázis: metastabil fázis, mely a nitromartenzit természetes, vagy mesterséges megeresztése során keletkezik. Szerkezetileg tetragonális martenzit, amely koherens azt őt körülvevő ferrit rácsával az „a” irányban.
- γ' -fázis: a nitroausztenit egyensúlyi hűtésekor, valamint a nitromartenzit megeresztése során jelentkező lapközepes köbös, rendezett rácsú szilárd oldat.
- ε -fázis: tömött hexagonális rácsú fázis, mely széles koncentrációközben stabil jellegűt mutat, illetve rácsparamétereit is széles tartományon változtatja a nitrogéntartalomtól függően.

- ζ -fázis: ortorombos rácsú fázis, a nitridálási eljárás szempontjából szerepe elenyésző.

Ugyanakkor érdemes újra megemlíteni, hogy a nitrogén az acélban található ötvözőkkel is képes nitrideket képezni, így a kialakulni képes fázisok számát és a nitridálással kialakított réteg minőségét elsősorban az acél összetétele és szerkezete határozza meg.

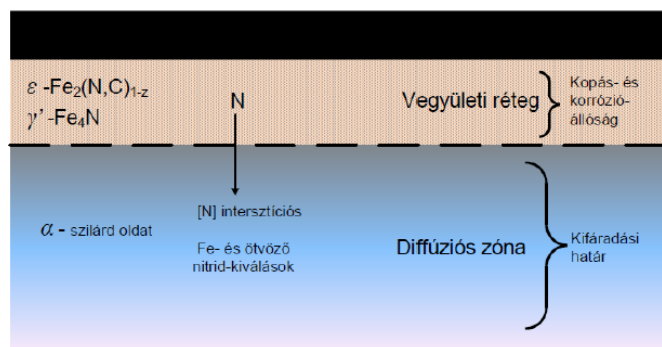
Az acél és a nitrogén, valamint egyéb ötvözőkkel alkotott egyensúlyi fázisok pontosabb megértéséhez, azok kialakulásának körülményeihez különböző nitrogén-fém egyensúlyi állapotábrák állnak rendelkezésre (1. ábra):



1. Ábra: Vas nitrogén állapotábra (Cserjésné et al. 2015)

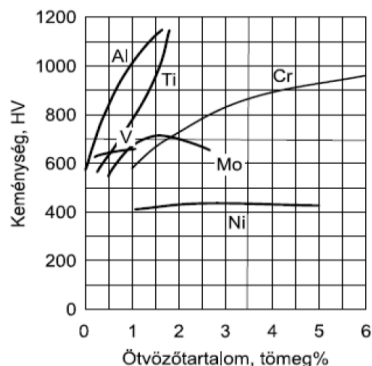
Látható tehát, hogy a nitridálás során két, kialakulását tekintve eltérő réteg alakulhat ki. A nitrogén rácsstorzító, interstíciós ötvöző létéből fakadó réteg, az úgynevezett diffúziós zóna és a nitridekből álló kemény keramikusan réteg, más néven a vegyületi zóna. Az eljárás során megválasztott paraméterek szerint kialakítható az egyik, másik, vagy akár mind a két réteg. Ugyanakkor fontos, hogy a nitridálással mindenkor a célnak megfelelő réteget alakítsuk ki. Ehhez elengedhetetlen a vegyületi és a diffúziós réteg tulajdonságainak ismerete (Kolozsváry, 2012):

A vegyületi zóna összefüggő nitrid réteg alkotta, intermetallikus, kerámia jellegű réteg. Jellegéből fakadóan birtokolja a kerámiákra jellemző korrózióállóságot, kiváló tribológiai tulajdonságokkal rendelkezik. A kialakult vegyületi réteg tulajdonságaira az acél ötvözői nincsenek hatással, így a vegyületi réteg kedvező tulajdonságai a gyengén ötvözött acélokénál is alkalmazhatók. Ugyanakkor a réteg vastagsága meglepően kicsi, keménység mérés esetén például a kapott értékeket nagymértékben meghatározza a keménységmérő fej behatolásának mélysége. A kialakított réteg kopásállóságot, korrózióállóságot biztosít a terméknek, ugyanakkor keramikus jellegéből fakadóan dinamikus igénybevételek esetén, ridegen keményen viselkedik. A diffúziós zónát nitroferrit, az alapfém és az ötvözők nitridjei, valamint maga az alapanyag alkotja. Fizikai tulajdonságait nagymértékben befolyásolja a mátrixként funkcionál alapanyag és a benne erősítő anyagként szolgáló nitrdek mennyisége, alakja, mérete és eloszlása. A diffúziós zóna tulajdonságait nagyon nagy mértékben határozza meg az alapanyagot jellemző ötvözők, amelyek megfelelő megválasztásával nagy keménységű és finom eloszlású nitrdek alakíthatunk ki a diffúziós zónában. A zóna hatásmechanizmusát tekintve kompozit szerűen viselkedik és így érvényesíti nagy keménységét, valamint jó mechanikai tulajdonságait. A kialakított diffúziós zóna nagymértékben növeli a felület keménységét, szilárdságát, kifáradási határát, miközben megfelelő mértékben ellenáll a dinamikus igénybevételeknek is. A diffúziós zóna egyik nagy előnye, hogy az alapanyagban található diffúzió gátolja a diffúziós kopás mechanizmusát is. A kialakítható vegyületi, valamint diffúziós réteg sematikus ábrája a 2. ábrán látható. (Cserjésné Sutyák et al, 2015)

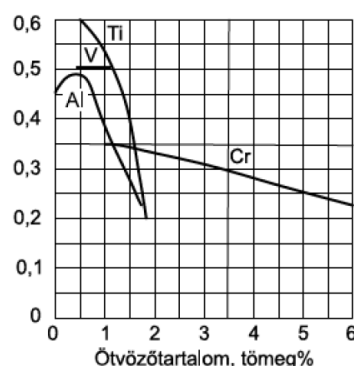


2. ábra: a nitridált réteg szerkezete (Cserjésné Sutyák et al, 2015)

Belátható tehát a korábban taglaltak szerint, hogy a nitridált acél ötvözői az alapanyag tulajdonságain, vagyis a mag tulajdonságain túl nagymértékben meghatározzák a kialakult felületi réteg tulajdonságait is. Megjegyezni érdemes, hogy a kialakult nitridált réteg fő mérőszámai annak keménysége és rétegvastagsága, így az ötvözők elemzése során ezen két szempont szerint megyek végig. Az ötvözők hatása – a vashoz hasonló módon – az ötvöző nitrogén iránt mutatott affinitásán alapszik. Megkülönböztethetünk erős, közepes és gyenge nitridképzőket, mely tulajdonságuk elsősorban az ötvöző stabilitásán, a belőle képződő nitrid keletkezéséhez szükséges szabadenergián alapszik. Az ötvözők jelenlétükkel két hatást válthatnak ki, a korábban említett módon a nitrogénnel kemény nitrideket képezve növelik annak keménységét, illetve gátolják a diffúziót így csökkentve a rétegvastagságot. Tekintettel arra, hogy ipari felhasználás szempontjából nem is a maximális keménység vagy a maximális rétegvastagság, hanem ezek egyensúlyi helyzete, ideális rétegmélység és felületi keménység a kívánatos, így az ötvözők szempontjából célravezető megtalálni a még megfelelő mechanikai tulajdonságokat eredményező, de a diffúziót nem oly mértékben gátló ötvöző kombinációt. (Cross, 1978) Ezen célirányok mellett alkották meg a nitridálásra szánt acélokat is, melyek ötvözőtartalmukat tekintve megfelelő keménységű és még hasznos mélységű nitridált réteget hoznak létre. Az ilyen anyagok jellemző ötvözői az alumínium, króm, szilícium, mangán és molibdén. Az ötvözők keménységre és rétegmélységre gyakorolt hatását különböző diagramok (3-4. ábra) szemléltetik. (Thelning, 1984)



3. ábra: az ötvözők keménységre gyakorolt hatása (Pye, 2003)



4. Ábra: az ötvözők rétegvastagságra gyakorolt hatása (Pye, 2003)

A diagrammok alapján látható, hogy már kis mennyiségű alumínium vagy titán tartalom jelentősen keményebb felületi réteget, ugyanakkor kisebb rétegvastagságot biztosít, habár érdemes megjegyezni, hogy a kismértékű alumínium ötvözés 0,5%-ig növeli a kialakult rétegvastagságot. (Cserjesné Sutyák et al., 2015)

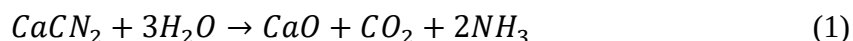
2.3 A nitridálás eljárásváltozatai

A nitridálás technológiáján belül különböző eljárásváltozatokat különböztetünk meg amelyek elsősorban a nitrogént biztosító közeg összetétele és halmazállapotában különböznek. Ezeknek az eljárásoknak eltérő ipari alkalmazásai vannak és eltérő előnyökkel, valamint hátrányokkal rendelkeznek. Következő fejezetünk ezen eljárásváltozatokat taglalja, nagyvonalakban ismertette működési mechanizmusukat, gyakorlati hasznukat és korlátjaikat különös tekintettel az iparban kevésbé használt, de továbbra is létjogosultsággal rendelkező eljárásváltozatokra.

2.3.1 Pornitridálás

Amennyiben kis darabszámú vagy egyedi gyártást igényel a megrendelő, és a kivitelező cég nem rendelkezik a megfelelő berendezésekkel a nitridálás lehetségesen kivitelezhető szilárd, por közegben.

Az eljárás során a nitridálandó darabot kalcium-cián-amid és egyéb adalékanyagokat tartalmazó por közegbe helyezik egy jellemzően acélból készült dobozba, majd bármilyen, a nitridálás hőmérsékletét (425-570 °C) biztosítani tudó kemencébe helyezik a darabot. A nitridálási hőmérsékleten kémiai reakciók során ammónia keletkezik, ami disszociálást követően biztosítja a nitridáláshoz szükséges atomos nitrogént. (Totten, 2006) A nitridálást követően az acéldobozt a kemencéből kivéve a levegőn hagyják hűlni. A folyamat kémiai szempontból a következő képlet szerint zajlik (1. képlet):

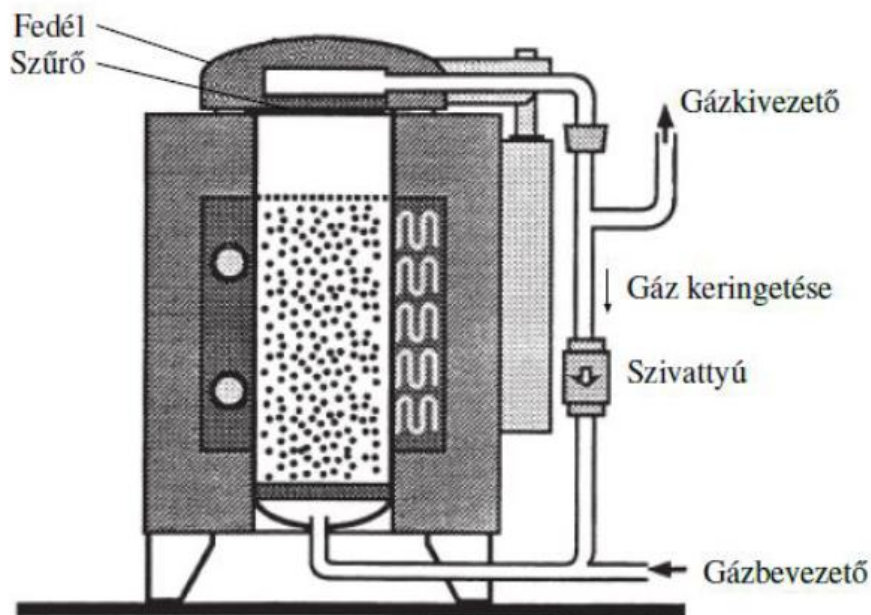


A reakcióhoz szükséges vizet a kalcium-cián-amidhoz adagolt nátrium-karbonát kristályvize biztosítja. A reakció során keletkező szén azonban további reakcióba tud lépni az ammónia bomlása során keletkező hidrogénnel, így a nitrogén leadó közeg mellett egy karbonleadó közeg is jelen van az eljárás során. Az ilyen jellegű eljárások, amikor egyszerre zajlik a szén és a nitrogén diffúziója, és a kezelés során komplex karbonitridek keletkezésére van lehetőség, karbonitridálásnak nevezzük. Hasonlóan karbonitridálásnak

számít a majd későbbiekben taglalt sófürdős nitridálás is. A pornitridálás a fentebb taglaltak szerint kis beruházási költséget igénylő, aránylag gyors technológia, amely kiváló egyedi gyártások, prototípus gyártások esetén. Automatizálása nehézségekbe ütközik, így nagyipari termelés esetén alkalmazása nem ajánlott. (Lizák et al., 1983)

2.3.2 Fluidfürdős eljárás

A fluidfürdős néven emlegetett berendezések jellemzően nagyon finom részecskéket áramoltatnak gázárammal. A megfelelő paraméterek mellett áramoltatott por közeg hőátadás szempontjából inkább hasonlít a folyadékokhoz, mint a szilárd vagy gáz közegekhez. Amennyiben a gázáram nem megfelelően van megválasztva, úgy a fluidágyat alkotó részecskék távoznak a kezelési térből, így a fluidfürdős kezelések egyik kulcs paramétere a helyesen megválasztott kezelési gázáram. Egy fluidfürdős kemence sematikus ábrája látható a 5. ábrán.



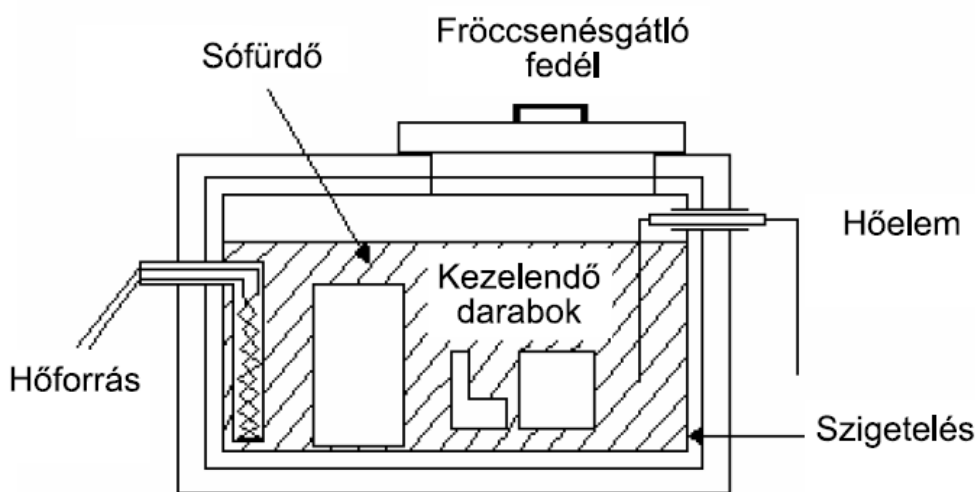
5. ábra: A fluidfürdős kemence sematikus vázlata (Pye, 2003)

A fluidfürdős nitridálás során a szilárd részecskék jellemzően alumínium-oxid anyagúak és feladatuk csupán a megfelelő hőátadás biztosítása. A részecskét áramoltató közeg pedig a nitrogént biztosító gáz, ammónia. Ily módon látható, hogy működési elvét tekintve a fluidfürdős eljárás csupán a közeg hőátadóképességében különbözik. A kemence hevítése jellemzően villamos fűtőszálakkal történik.

A fluidfürdős kemencék rugalmas gyártást tesznek lehetővé, a felületkezelő közeg helyes megválasztásával, mind nitridálás, karbonitridálás, nitrocementálás vagy cementálás is kivitelezhető. A kemence hőtartása igen-igen jó, így a munkadarab váltása során kevés hőveszteség adódik. Az eljárás nagy hátránya a gázigényessége, így a felületkezelő közeg árának függvényében az eljárása gazdaságossága változik.

2.3.3 Sófürdős nitridálás

A sófürdő eljárás esetén a nitridálást nitrogén tartalmú folyékony közeg biztosítja. Egy tipikus sófürdős kemence sematikus ábrája látható a következő (6. ábra) ábrán:



6. ábra: A sófürdős nitridálás ábrája (Hubbard, 2007)

Ugyanakkor a sófürdős technológia alkalmazásánál figyelembe kell venni, hogy az eljárást végző berendezés és a nitrogént biztosító közeg előkészítése hosszadalmas idő, ily módon a sófürdős nitridálót nem lehet „ki- és bekapcsolni” olyan egyszerűen, mint rokon eljárásainál. Ebből fakadóan a sófürdős nitridálás csak folyamatos üzem mellett bizonyul költséghatékonyak. (Abdul-Hassein, 1984)

Az eljárás menete a fürdő felhevítésével kezdődik, amely során a nagy cianid-tartalmú fürdőt oxidálják a nagyobb cianát-tartalom elérése érdekében. A nitridálás során ez a cianát-tartalom biztosítja a felületkezeléshez szükséges nitrogént. Ezt követően 10-12 órán keresztül öregítik a fürdőt a további cianát mennyiség növelése és annak stabilitásának elérése érdekében. A megfelelően beállított összetételű fürdőben elvégezhető a

munkadarab felületkezelése a kívánt rétegmélység eléréséig. A megfelelően kialakított réteget ezt követően gyors hűtésnek vetik alá a felület dentitridálódásának elkerülése, valamint a felületközeli nagy ridegséged okozó nitrid-tűk kialakulásának elkerülése végett (Bell, 1990). A felület ezt követően tisztításra szorul a sómaradványok eltávolítása érdekében. (ASM, 2013) Erre a tisztításra továbbiakban szükség van azért is, mert a sófürdős eljárás során a közeg nagy nitrogén átadó képessége és az eljárás rövidege miatt jellemzően porózus felület alakul ki, amit bizonyos műszaki alkalmazások esetén a sómaradványokkal együtt távolítanak el a felületről.

A sófürdős közeg tisztasága és megfelelő karbantartása kulcsfontosságú az eljárás megbízhatósága és reprodukálhatóságának tekintetében. A nitridálás előtt az alkatrész tisztítása és szárítása elengedhetetlen. Mindezek mellett a sófürdő redukáló hatása nem megfelelő ahhoz, hogy felületi oxiddal rendelkező próbatesteken a megfelelő mélységű és tulajdonságú réteget alakítsa ki.

A sófürdős eljárás alkalmazása limitált a nagyméretű és nagy mélységű réteget igénylő próbatestek esetén. A technológiát jellemzően kisméretű, sorozatgyártott alkatrészeknél alkalmazzák, ahol a termék méretéből vakadóan egy kisebb mélységű réteg is arányosan elégséges a termékkel szemben támasztott követelmények kielégítésére.

Az eljárás a többi változathoz képest energiakihasználás szempontjából jó hatásfokkal rendelkezik, a nitridálás folyamata egyszerűen indítható és leállítható, habár a nitridáló berendezésre ugyan ez nem mondható el. A későbbiekben tárgyalt gáznitridáláshoz képest gyorsabb és termelékenyebb eljárás, amely homogénebb réteget és nagyobb keménységet biztosít a munkadarabnak. A kialakult nitridált réteg formakövetése és egyenletessége kivételesen jó még a próbatest sarkainál is. (Pye, 2003)

Ugyanakkor a sófürdős nitridálás alapját alkotó cianát és cianid tartalmú sók környezetvédelmi szempontból aggályokat merítenek fel, így a jelenben és a múltban is megannyi kutatást végeznek a környezetkímélőbb, kis cianid tartalmú fürdők kifejlesztésében. A sófürdős eljárás tehát technológiai szempontból egy kiforrott felületkezelési módszernek tekinthető és a fejlesztési, valamint kutatási irányt főleg a nitridáló sófürdő közegek fejlesztése adja. A sófürdős technológián belül jelenleg megkülönböztetünk (Pye, 2003):

- Nagy cianid tartalmú, kénmentes fürdőket
- Nagy cianid tartalmú, kéntartalmú fürdőket
- Kis cianid tartalmú, kénmentes fürdőket és
- Kis cianid tartalmú, kéntartalmú fürdőket

Jelenleg az ipari gyakorlatban a kis cianát tartalmú fürdők elterjedtebbek kisebb környezetterhelő hatásuk miatt. Érdemes megemlíteni, hogy a sófürdőben a diffúzió képes nitrogénen túl diffúzióképes karbon is keletkezni, így a sófürdős eljárás a korábban említettek szerint karbonitridálásnak tekinthető.

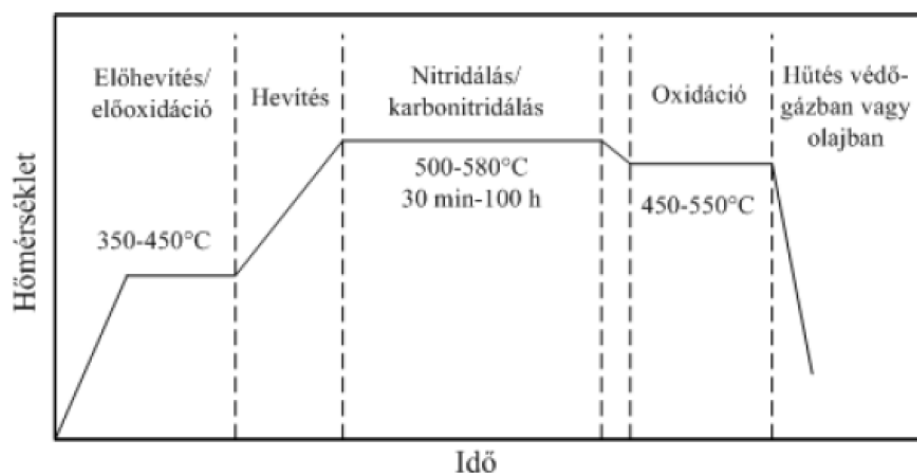
2.3.4 Gáznitridálás

A gáznitridálás az elsőként kifejlesztett nitridálási technológia és a mai napig is a legelterjedtebbnek számít a lehetséges opciók közül. Az eljárás alkalmazása során a próbatest egy speciális atmoszférával töltött kemencébe helyezendő, ahol előzetes öblítéssel eltávolítják a nitridálás technológiája során nem hasznos, vagy sokkal inkább káros gázokat, mint például az oxigént, ami a nitridálás hőmérsékletén nem kívánatos oxidációt okozhat. A nitrogén forrása ammónia gáz, ami a már felfűtött kemencében és az azzal egy hőmérsékleten lévő munkadarab felületén hidrogénre, valamint nitrogénre bomlik. Az így keletkezett atomos nitrogén az emelt hőmérséklet mellett diffúzió útján a felületbe jut és a már korábban taglalt módon végzi a felület nitridálását. (Cross, 1978) Az ammónia bomlása több kémiai reakció útján is végbe mehet, amelyek közül a legfontosabb a 2. sorszámú egyenlet alább:



A 2. egyenlet során keletkezett atomos nitrogén gáz a következő termodinamikai folyamat során keletkezik: A gáz a felülethez érve termodinamikailag instabil állapotba kerül, disszociál. A képződő atomos nitrogén egy része a felületen megkötve molekulává alakul. A molekuláris hidrogén a felületbe diffundálva megkötődik a nitrogénre nagy affinitással rendelkező elemekkel, ötvözőkkel, így módon nitrideket képezve. (Abdul-Hassein, 1984) A folyamat fenntartása folyamatos gázáramot igényel, ellenkező esetben az ammónia nitrogén koncentrációja nem állandó és a felület mentén egy úgynevezett „Dead Zone”, vagyis egy diffúzió szempontjából semleges zóna alakul ki. (Cross, 1978) A technológia menete a következő lépésekben írható le: A nitridálásra szánt munkadarabot 30-60 percig

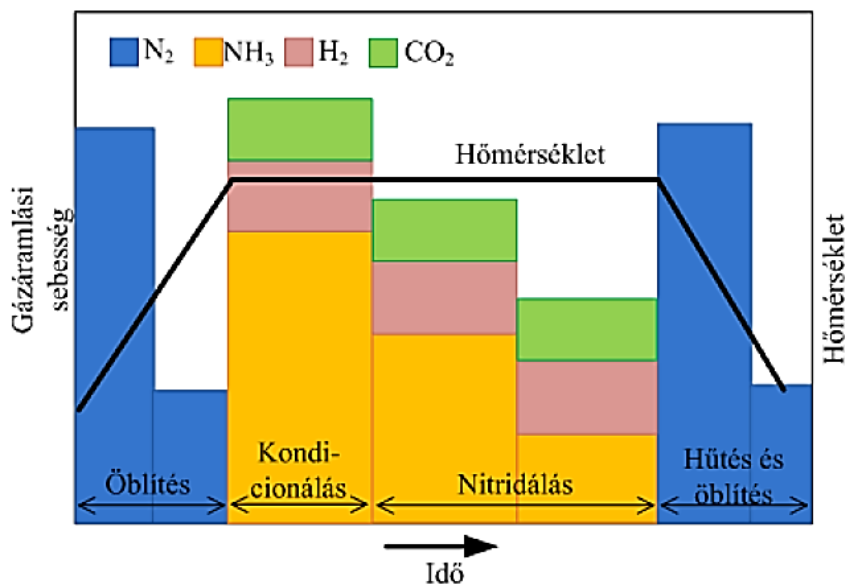
előoxidálják a darabot 350-450 °C-on. Az előoxidálás szerepe a felület tisztításában és a nitrogén felületen való megtapadásának elősegítésében játszik szerepet. Az előoxidálás folyamatát követően a kemence öblítésre kerül a további oxidáció elkerülése érdekében. Nem elhanyagolható tény, hogy az ammónia és az oxigén bizonyos arányú elegye robbanékony gázelegy, így az öblítés egyben biztonságtechnikai okokat is szolgál. Ezt a követően a kemencét tovább hevítik a nitridálás hőmérsékletére. A célhőmérséklet 500-580 °C, amin 30 perc és 100 óra között végzik a felületkezelést. A nitridálást követően egy második oxidációs lépést is eszközölhetnek a korábban említett oxidációs hőmérsékleten, ugyanakkor ezt a lépést csak abban az esetben végzik el amennyiben az utóoxidált felület szükséges a termék rendeltetésszerű használatához, illetve, ha a vevő úgy kívánja. A technológia zárásaként gyors hűtést végeznek nitrogén védőgázos vagy olaj közegben. Utóbbi célja a felület edzése, míg előbbit csak a felületi elszíneződés elkerülése érdekében alkalmazzák. A nitridált darabokat 200 °C-ra való lehűlését követően szabad levegőn is lehet hűteni, hiszen ez a hőmérséklet már semmilyen szinten nem veszélyezteti a szerkezet integritását, ugyanakkor esztétikai romlást okozhat a felület elszíneződése, így amikor a termék esztétikai minősége is kulcsszerepet játszik a termék értékében, olykor a teljes lehűlést kontrollált körülmények között végzik. (Linde, 2010) A gáznitridálás teljes technológiáját a következő technológiai lépésekben lehet összefoglalni (7. ábra):



7. ábra: A gáznitridálás technológiai lépései (Cross, 1978)

A gáznitridálás egyik lehetséges eljárás változata a gázkarbonitridálás, amikor is a nitridálás gázkeveréke, az ammónia mellett egyéb szénhidrogéneket is tartalmaz a felületkezelő közeg. A kezelési hőmérséklet tartomány nagyobb, mint a hagyományos gáz technológiánál, de ebben az esetben sem haladja meg a korábban látott vas-nitrogén egyensúlyi állapotábrán is megfigyelhető eutektoidos reakció hőmérsékletét. A karbon tartalmú gázok oxigéntartalma az ammónia hidrogénjével reakcióba lépve vizet alkot, ami a munkadarab felületét gyorsabban elhagyva katalizálja a folyamatot, így növelve a nitridálás hatékonyságát. A szénhidrogénekben található oxigén ezen felül a keletkezett szénmonoxidot atomos szénre és széndioxidra oxidálja, ami biztosítja a karbonitridáláshoz szükséges atomos karbon is. Gyakorlati tapasztalat alapján ezen a hőmérsékleten a szén diffúziója oly csekély, hogy a felületi rétegeknél mélyebre nem jut, ahol a nitrogénnel és az alapanyaggal komplex karbonitrideket alkot. Az így kialakult legfelső réteg jelentősebben ellenállóbb a rideg felületi nitrid réteget jellemző lepattogzódással szemben. A felület ellenállóságát jobbra a felületen kialakult és korábban is ismertetett ε -fázis biztosítja. (Somers, 2000)

A karbonitridálás során technológiai lépéseit és a lépések során adagolt gázokat, valamint azok mennyiségét a következő (8. ábra) ábra ismerteti:



8. ábra: A karbonitridálás technológiai lépései (linde, 2010)

Összegezve a nitridálás eljárásait a következő táblázatba lehet összefoglalni, amiben a plazmanitridálás technológiáját a következő fejezetben taglalom részletesebben.

1. Táblázat: a Nitridálás technológiáinak összehasonlítása

Eljárás neve	Berendezés	Közeg	Hőmérséklet (°C)	Időtartam (h)
Gáz-nitridálás	Zárt kemence	Ammónia	510-570	10-90
Fluidizált ágy	Fluidfürdős kemence	Ammónia + alumínium-oxid	510-570	0,1-90
Por-nitridálás	Kemence + doboz	mész-nitrogén és adalékok	425-570	3-30
Sófürdős eljárás	Titán tégely	cián alapú sók	510-570	0,1-4
Plazma-nitridálás	Vákuum-kemence	nitrogén, hidrogén és ammónia gázelegye	427-580	0,1-30

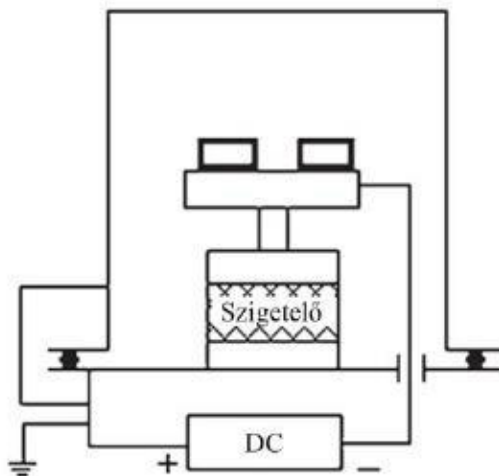
2.4 A plazmanitridálás

A plazmanitridálás az 1920-as években megjelent technológia, aminek a létrejöttéhez nagyban hozzájárult az elektronika rohamos fejlődése és az igény a nitridálás technológiájának továbbfejlesztésére. Az eljárás során, elődjéhez a gáznitridáláshoz hasonlóan nitrogén, hidrogén és bizonyos esetekben ammónia gázelegyét alkalmazzuk, ugyanakkor a diffúziós közeg nem gáz, hanem plazma halmazállapotban van jelen a próbatest körül. (Abdul-Hassein, 1984)

Habár ma a plazmanitridálásának két változata ismeretes, ebben a fejezetben főleg az egyenáramú plazmanitridálás technológiájára fókuszálunk.

A technológia során a próbatestet egy speciális kialakítású vákuumkemencébe helyezzük, ahol alacsony, 0,5-3 torr nyomás (Korsós, 2021) uralkodik. A munkadarab, mint katód, a tartály fala pedig, mint anód helyezkedik el a kemencében, amik között 100-1000V feszültség van kapcsolva. A kamrában uralkodó nagy feszültség és kis nyomás ionizálja a kamrában lévő nitrogéntartalmú gázt. Az ionizált gáz vezetőképességének köszönhetően a katód és anód között uralkodó gyorsítófeszültség hatására irányíthatóvá válik, így pozitív töltésű nitrogén ionok a próbatest felé irányíthatók. A felület felé gyorsított nitrogén-ionok végül a felületbe csapódva tisztítják és melegítik azt, így biztosítva a nitridáláshoz

szükséges jellegzetes hőmérsékletet, így az eljárás során nincs szükség külső hőforrásra. (Kovács, 2019) A plazmanitridáláshoz használt berendezés sematikus ábrája látható a következő (9. ábra) ábrán:



9. ábra: A plazmanitridáló berendezés ábrája (Kovács, 2019)

A nitridáló egységet a vákuumkamra, az energiaforrás, ami jellemzően egyenirányított hálózati áram a megfelelő feszültségre feltranszformálva, szabályzó és vezérlő rendszerek, valamint a vákuumot biztosító rendszer, vákuumszivattyú alkotja. Ezenfelül egy plazmanitridáló berendezést számtalan kiegészítő berendezés alkothat, amelyek lehetnek mérőberendezések, biztosítékok, a technológia hűtésére vagy a biztonság garantálását szolgáló egységek. A technológia ideje jelentősen rövidebb, mint a gáznitridálásé, és a kialakított felületi réteg kevésbé törékeny. Az elektronikai lehetőségekből fakadóan a plazmatechnológia jelentősen könnyebben és pontosabban szabályozható, mint bármelyik másik nitridálási eljárás. Az eljárás kimenetelét nagymértékben befolyásolják a hagyományos tényezők, mint a hőmérséklet, a gázelegy összetétele vagy a kezelési idő, ugyanakkor a plazmatechnológiát jellemző paraméterekkel, a feszültséggel és a nyomással további mértékben befolyásolhatjuk a technológiát. Az eljárás a többi technológiához mérten megbízhatónak, környezetkímélőnek, gazdaságosnak, gyorsnak és rugalmasnak bizonyul, továbbá az eljárással kezelt próbatest vetemedése minimális, a kialakult nitridált réteg széles skálán szabályozható. Nem elhanyagolható előny, hogy a plazmatechnológia során fellépő

porlasztó hatás miatt a próbatest méretváltozása csekély és a felületi szennyeződésekre kevésbé érzékeny az eljárás. (Dearnley et al., 1993)

Az eljárás meneteként a munkadarabot a kemencébe helyezik, majd azt légmentesen zárják. Ezt követően a vákuumberendezés segítségével kialakítják a kemencetérben a vákuumot, majd a teret többször is átöblítik jellemzően a nitridálásra használt gázeleggyel. A munkadarab ekkor a negatív feszültségre van kapcsolva, míg a kemence fala a pozitív feszültségre, így kialakítva a kemence fal és a próbatest közötti gyorsítófeszültséget. A kialakult potenciálkülönbség ezzel egyidőben erős elektromos teret kelt, ami a kamrában uralkodó vákuummal együtt ionizálja a kamrában található gázelegyet. Ekkor már állandó áramlás és elszívás mellett, stabil nyomás uralkodik a kamrában, amit a felületkezelés paraméterei szerint szabadon lehet változtatni. Az eljárás során nitrogén ionok bombázzák a felületet, ami a korábban említett módon hevíti és egyben tisztítja a felületet. A próbatest hőntartását hűtő berendezések vagy feszültségszabályzó berendezések biztosíthatják. A nitridálási idő leteltével a feszültséget lekapcsolják az anódról és a katódról és vákuum körülmények között hűtik a darabot.

Az eljárással kialakított réteg vékonyabb, mint mondjuk a gáznitridálással előállítható, ugyanakkor a megfelelően megválasztott paraméterek mellett pontosan beállítható a kialakult felület szerkezete. Szélsőséges esetekben teljesen meggátolható a vegyületi réteg kialakulása. Ez utóbbi azon megfontolás mellett lehet hasznos, miszerint a nem megfelelő paraméterek mellett előállított vegyületi réteg porózus szerkezetű, adhéziója nem megfelelő az alatt lévő diffúziós réteggel és két réteg hőtágulási tényezője eltérő. A felsorolt tényezők korai meghibásodáshoz vezethetnek, így sok esetben az egyfázisú, csak diffúziós réteg alkotta nitridált kéreg célravezetőbb az alkatrész felhasználása szempontjából.

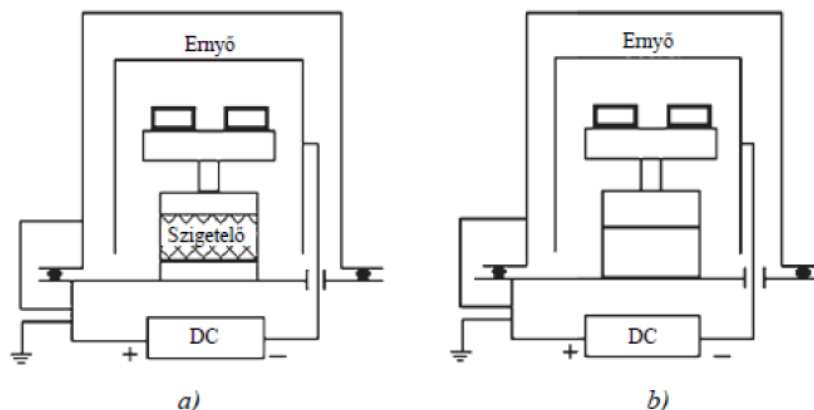
Az egyenáramú nitridálás során azonban számtalan nehézség veti fel a fejét, amiket a következő fejezet taglal. Ezen esetek kiküszöbölésére ma már ismeretes az aktív ernyős plazmanitridálás, ami ugyan valóban megoldást jelent a DCPN eljárás valamennyi hibájára, maga is felvet új kérdéseket és sajátos kérdéseket, amivel jelen kutatásunk nem foglalkozik.

2.5 A DCPN eljárás során felmerülő nehézségek

A DCPN eljárás fiatalságából és jellegéből fakadóan olyan, még ma is kutatott problémákat vett fel, amely megakadályozza az iparban való széleskörűbb elterjedésében. A fejezetben részletesen tárgyaljuk ezeket a felmerülő, sajátos akadályozó tényezőket, különös tekintettel kutatásom fő tárgyára az üregkatód hatásra. A gondok nagy része a plazmaközeg és az azt kialakító nagy feszültség eredménye, ugyanakkor ez a két faktor szükséges velejárója az egyenáramú plazmanitridálás technológiájának.

A korábban említett technológia, az aktív ernyős plazmanitridálás, vagy ASPN úgy szolgál megoldást ezekre a hatásmechanizmusokra, hogy az eljárás során a katód szerepét nem a próbatest, hanem egy azt körülvevő perforált ernyő tölti be. A nitrogén ionok ebben a felállásban az ernyő felé gyorsulnak, majd azt porlasztva, vagy az ernyő perforált lyukain tehetetlenségükből fakadóan a hengeres ernyő közepén lévő próbatestbe csapódnak. Ebben a felállásban a próbatest melegedését az ernyő hőszugárzása biztosítja. Az aktív ernyős eljárás esetében a próbatest nincsen feszültségre kapcsolva, maga a plazma jelenség sem zajlik a felületén, így azt semmilyen módon nem károsíthatja a két utóbbi jelenség. (Zhao, 2006)

Ugyanakkor a mai napig nincsen optimalizálva a megfelelő ernyő kialakítás, továbbá az eljárással, vagy csak nagyon egyszerű geometriák kezelhetők és végül hatékonysága messze alulmarad a hagyományos plazmanitridálással szemben. Az aktív ernyős technológia és annak egy, a kutatásban nem tárgyalt alternatívája, az előfeszítéses aktív ernyős plazmanitridálás sematikus ábrája az 10. ábrán látható.



10. ábra: Az aktív ernyős és az előfeszítéses aktív ernyős plazmanitridálás (Zhao, 2006)

Látható hát, hogy az ASPN eljárás ugyan rendelkezik létjogosultsággal, nem képes teljes mértékben leváltani a DCPN eljárást, így a felületkezelésekkel foglalkozó akademikusok számára a hagyományos nitridálást érintő nehézségek és azok kiküszöbölése lehetséges kutatási irányt biztosít, minek célja a DCPN eljárás fejlesztése, optimalizálása.

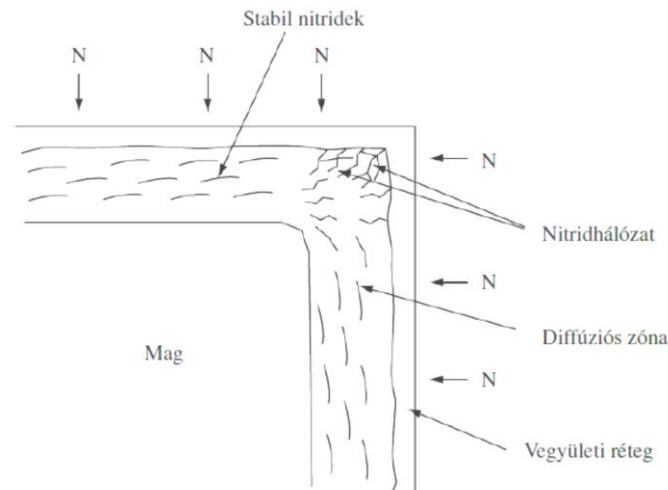
A nitridálást érintő jelenség az élhatás, az üregkátód hatás, az ívképződés és a hőmérséklet szabályzási probléma. A technológia alkalmazhatósága szempontjából azonban figyelemben elsőbbséget élveznek a két előbb említett tényező, tekintettel arra, hogy az utóbb említett kettő, az ívképződés és a hőmérséklet szabályzási probléma megfelelő szakértelemmel és a munkadarab megfelelő tisztaságával könnyen kiküszöbölhető.

2.5.1 Az élhatás

Ismert jelenség, hogy az elektromos térbe került hegyes, vagy éles geometriák mentén az elektromos térerősség nem állandó. Tekintettel arra, hogy a nitridálásra szánt alkatrészek, fogaskerek vagy tengelyek, sokszor bonyolult geometriával, számtalan éllel és letöréssel rendelkeznek. Ezekben az esetekben az élhatás jelentkezik a próbatesten és egyenletlen nitridált réteget alakít ki a felületen. A sarokhatás ugyanakkor a belső éleken jelentkezik, amikor is a térerősség, a sarokhatással ellenkező módon jelentősen gyengébb, így kevesebb, a nitridálásban résztvevő iont vonz magához. A logika mentén a nitridálandó sarkoknál vékonyabb, míg az élek mentén vastagabb nitridált réteg alakul ki.

A sarkoknál jelentősen nagyobb térerősség több iont vonz a felületre, amik a becsapódás során több kinetikus energiát is adnak át a felületnek, így a nitridált próbatest sarkai jellemzően melegebbek, mint a próbatestre jellemző átlagos hőmérséklet. A hőmérséklet következtében intenzívebben zajló diffúzió és a több rendelkezésre álló nitrogén ion a szemcsehatárok mentén nitridhálózatok (11. ábra) kialakulását eredményezi.

Ezek a nitridhálós élek jellemzően jelentősen ridegebbek, mint a nitridált felület többi pontja, így a próbatestet érintő dinamikus terhelés és kedvezőtlen helyzetükből fakadóan ezek a részek hibásodnak meg először, veszélyeztetve a szerkezet integritását és esztétikáját. (Ataíde et al., 2003)



11. Ábra: Az élhatalás során kialakult nitridálózat (Pye, 2003)

Ugyan az élhatalás elkerülhető az aktív ernyős eljárás változat alkalmazásával, helyes és megfontolt műszaki tervezéssel, az élek – lehetőségekhez mérten – megfelelő sugarra való lekerekítésével és az élhatalás károsító vagy adott esetben előnyös hatásának jobb kiismerésével a DCPN eljárás során is kiküszöbölhető ez a jelenség. Az élhatalás vizsgálata lehetséges irányt ad, egy a nitridálást érintő problémákat feltáró kutatássorozathoz.

2.5.1 Hőmérséklet szabályozási problémák

A DCPN eljárás során a próbatest melegedését nem fűtőszálakkal, hőszugárzással vagy a beáramoltatott gázon keresztül oldjuk meg, hanem a plazma jelenségen keresztül. A feszültség hatására felületbe csapódott ionok kinetikus energiája fordítódik a felület hevítésére, ami egyszerűbb geometriájú próbatestek esetén nem jelent problémát, amennyiben nem számolunk az él, sarok vagy üregkátód hatás jelenségével, viszont ipari méretekben, több darabból álló töltet esetén a darabok elhelyezkedése szerint eltérő lehet a darabokat érő ion mennyiség és ez által a hevülés mértéke.

Tekintettel arra, hogy csak a feszültséggel – ami megadja a felületbe csapódó ionok kinetikus energiáját – és a nyomással – ami a felületbe csapódó ionok számát határozza meg – tudjuk a hevülés mértékét szabályozni, belátható, hogy a hőmérséklet szabályozására és szinten tartására közvetlenül nincs lehetőségünk a hagyományos plazmanitridálás során.

Különböző geometriával rendelkező, nagyobb darabszámú töltet, vagyis a nitridáló belsejében lévő próbatestek összessége esetén az egyenletes hőmérsékleteloszlás biztosítása

majdnem, hogy lehetetlen. Az összetett geometriával rendelkező, töltet szempontjából inhomogén, változatos alkatrészek nitridálása, azoknak elhelyezése több éves szakmai tapasztalatot igényel és még sokszor ezek mellett sem biztosítható a homogén nitridált réteg kialakítása valamennyi alkatrész felületén.

2.5.3 Ívképződés

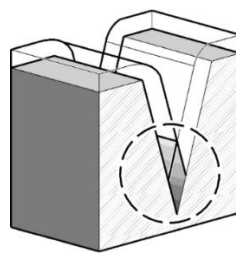
A nagyobb vagy komplexebb geometriával rendelkező próbatesteket érintő jelenség az ívképződés, tekintettel arra, hogy ezen felületek maradéktalan tisztításának biztosítása nehezebb, mint a kisebb méretű vagy egyszerűbb geometriával rendelkező próbatesteknél. Ívképződést okozhat a próbatestek felületén lévő szerves szennyeződés, mely esetben a lerakódás helyén extrém nagy helyi hőképződéssel kell számolni, mi szélsőséges esetekben az anyag megolvadását vagy anyagkifröccsenést is eredményezhet. Egy komolyabb ívképződés az alkatrész teljes integritásának elvesztéséhez vezethet vagy kevésbé szélsőséges esetekben drága utómunkálatokat igényel a hiba kijavítása. Érdemes megjegyezni, hogy az ívképződést nem csak a szerves szennyeződés – például a gépkezelő személyzet kezéről lerakódó zsír – hanem az alkatrészben található nemfemes zárványok is okozhatják, így kikerülése sok esetben nagy tisztaságú felületet és alapanyagot igényel. (Pye, 2003)

Az ívképződés jelenségét ugyancsak kiküszöböli az aktív ernyős plazmanitridálás, ugyanakkor a DCPN eljárás esetén lehetőségünk adódik egyenáram alkalmazása helyett impulzusáram alkalmazására is. Mivel az alkalmazott áram nem folyamatos, hanem impulzusokban jelentkezik az anód és a katód között így a jelenség során nincs lehetősége stabil ív képződésének. Az alkalmazott impulzus áram majdnem azonos metallurgiai szerkezetet alakít ki, mint a folyamatos egyenárammal működő berendezés és a kialakult rétegmélységet sem befolyásolja mérhető szinten. Tekintettel arra, hogy a plazmanitridálás egyik kiemelkedő előnye, az ionporlasztás során végbemenő felülettisztító hatás, így ipari körülmények között a nitridálásra szánt próbatestek alapos tisztítására sokszor nem kerül sor. Ilyen helyzetekben a modern ipari berendezések megfelelő kiegészítő egységekkel vannak felszerelve, amelyek elsősorban detektálni képesek az ívképződést és létrejöttük esetén megszakítani képesek azt. Az ívképződés létrejöttékor éles növekedést figyelhetünk meg, az egyébként stabil áramerősségben és ezzel egyenértékű feszültségesés is érzékelhető. Ez a két elektromos jelenség adja az alapot az ívképződés ipari érzékelésének. Az iparban alkalmazott ívvédelmi eszközök a jelenség jelentkezésekor hirtelen megszakítják a

kisülést ezzel megakadályozva az ívképződés stabilitását. Az ívvédelmi eszközök a dektálástól számítva jellemzően 60 ms alatt kapcsolják ki és be a rendszerre jellemző feszültséget így se nem a kialakult réteget, se nem a kialakult metallurgiai állapotot nem képesek jelentősen befolyásolni. Így az ipari vagy modern nitridáló berendezésekbe, főleg a felület tisztításának szakaszában, de azt követően is az ívvédelem berendezés elengedhetetlen. (Pye, 2003)

2.5.4 Az üregkatód hatás

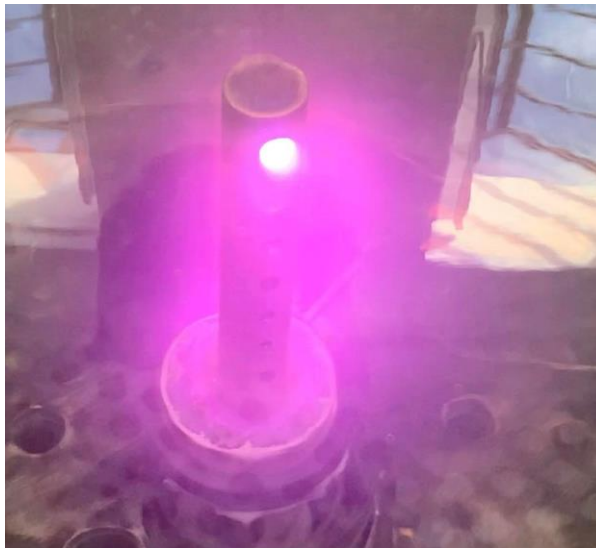
Az élhatáshoz hasonlóan bonyolult geometriákat érintő jelenség. Különösen mély furatok és éles sarkok esetén jelentkezik, mivel ezek a geometriák megakadályozzák a gáz szabad mozgását. Amennyiben a katódosítás tartománya eléri a katódok távolságának méretét – például a furat átmérő mentén elhelyezkedő két falát – abban az esetben túl-ionizációra, vagyis kontrollálatlan hevülésre számíthatunk a furatokban és az éles sarkokban. Egy megfelelően kis méretű furatba beragadt elektronok, tekintettel arra, hogy a katód negatív töltése taszítja őket, a furat belső felületén pattognak, minden egyes pattanással kinetikus energiát adva át a felületnek és a furat geometriájából fakadóan se nem az elektronok, se nem a mozgásuk által keletkezett hő nehezen tud távozni a furatból. A jelenség alapesetben a furat belsejében eltérő jellegű nitridált réteget hoz létre, rosszabb esetben módosíthatja a furat anyagának szövetszerkezetét és szélsőséges esetekben a furat megolvadásához is vezethet. (Pye, 2003) Egy V bemetszéssel rendelkező próbatesttel (12. ábra) könnyűszerrel megállapítható az a furatméret, ami az adott paraméterek mellett az üregkatód hatás jelentkezése nélkül nitridálható.



12. ábra: Az üregkatód hatás szemléltetése ((Axinte et al., 2011)

A jelenség zajlása könnyen felismerhető a furatokban vagy sarkokban megfigyelhető jelentősen intenzívebben zajló (X. ábra) plazmajelenségről. Jelen ismereteink szerint az üregkatód hatás kialakulása függ a furat méretétől, az alkalmazott gáznyomástól és az

alkalmazott feszültségtől. A jelenség nagymértékű reprodukálási problémát vet fel, így nagy gondot jelentve az ipari alkalmazásban.



13. ábra: Az üregkatód hatás

Jellemzően az ipari alkalmazások az üregkatód hatást a furat árnyékolásával, annak betömésével érik el, elzárva a felületet, amin normális esetben jelentkezne a nem kívánt jelenség. Ugyanakkor bizonyos műszaki alkalmazások, fogaskereket, nitridálással kezelt pisztolycsövek megkívánják ezen belső felületek nitridálását. Ugyanakkor érdemes megemlíteni, hogy az aktív ernyős eljárás során a perforált ernyőn fellépő üregkatód hatás, továbbiakban ÜKH, biztosítja a perforált ernyő megfelelő hőmérsékletét és így, hőszugárzáson keresztül a próbatest hőmérsékletét is. Az akadémiai körökben már kísérleteznek a kontrollált ÜKH alkalmazásával és azon belül is a próbatest hevítésének gyorsításával, így növelve az eljárás hatékonyságát. Azonban ahhoz, hogy a jelenséget pozitívan tudjuk felhasználni elengedhetetlen a kialakulási paraméterek átfogó ismerete, valamint a próbatestre, annak szövetszerkezetére és a nitridált rétegre gyakorolt hatásának átlátása. Dolgozatom a bevezetésben is ismertetett módon az ÜKH jelenségét kísérli meg reprodukálni, kialakulási paramétereit és befolyásoló tényezőit meghatározni, valamint a jelenség megléte esetén a nitridált próbatest szerkezetére gyakorolt hatását is átlátni. Habár a jelenség nem széleskörben kutatott, a korábban említett módon több akadémikus is megkísérelte a jelenség kontrollált felhasználását. Ezen irodalmak átfogó ismerete és a szükséges tapasztalatok levonása támpontot adhat a jelen kutatáshoz is.

3. Esettanulmányok

Jihua Peng és társai volfrám-karbid és kobalt fém-kerámia kompozitján végeztek kis nyomású, üregkátód hatással asszisztált, vagyis aktív ernyős plazmanitridálást. Kutatásaik során a kialakult szövetszerkezetben bekövetkező változások vizsgálata volt a kiemelt szempont. A kutatásukban felhasznált anyag WC-Co Cermet jelölésű kompozit volt, ahol a cermet kifejezés a ceramic (keramikus) és metal (fém) angol szóösszetételből ered. (Peng et al, 2021) Kutatásuk során eltérő gázkeverékekben, eltérő nyomás mellett, eltérő kezelési időt alkalmaztak (X. ábra) a kompozit próbatesten, majd többek között pásztázó elektron mikroszkóp és röntgen spektroszkóp segítségével vizsgálták a kialakult szerkezetet.

Vizsgálataik konklúziójaként megállapították, hogy az üregkátód hatással támogatott plazmanitridálás nagy sűrűségű és energiájú nitrogén ion áramot eredményez, aminek köszönhetően WC-Co Cermet szerszámokon és termékeken megfelelő minőségű és vastagságú kobalt-nitrid vegyületi réteg alakítható ki, 3-8 Pa nyomáson és 400 °C-on. Az eljárást nagymértékben tudták módosítani, a gázáram, az áramerősség és az előfeszítés, úgynevezett BIAS feszültség módosításával. A beállított kezelési paraméterek mellett széles skálán módosíthatónak bizonyult a felületen létrejött kobalt-nitrid réteg fázis összetétele, morfológiája és sűrűség eloszlása. A különböző próbatestekre a következő felületi összetéti adatokat állapították meg (14. ábra):

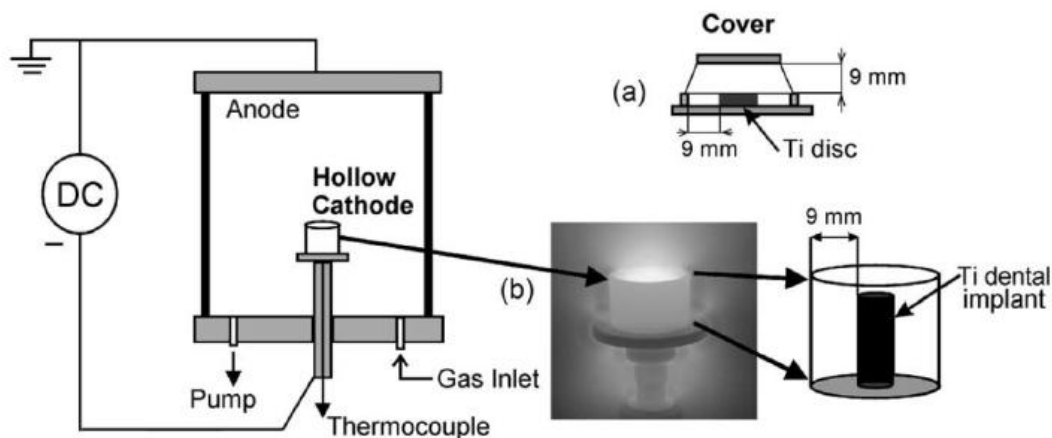
	B0#	B1#	B2#	B3#	B4#	B5#	C1#	C2#	C3#
Co	23.1	22.3	22.0	21.0	9.4	13.3	6.3	8.5	6.2
N	– (–)	– (–)	– (–)	– (4.0)	– (6.1)	6.0	1.5	7.6	4.9 (2.6)

14. ábra: A felület és mélyebb rétegeinek átlagos összetétele (A címsorban lévő jelölések eltérő paraméterek mellett végzett felületkezeléseket jelölnek) (Peng et al., 2021)

Ugyan az aktív ernyős plazmanitridálás egy már akadémiai körökben jól ismert technológia, nem szabad elfelejteni, hogy az eljárás során a hevítő hatást az üregkátód hatás segítségével érik el, minek intenzitását az alkalmazott kezelési nyomással előnyösen tudjuk befolyásolni.

C. Alves Jr. és társai titán próbatesteket és ipari fogászati implantátumok nitridálását végezték mely eljárás hatékonyságát üregkátód hatással segítette elő. Kutatásaik célja a

megfelelően megválasztott kezelési paraméterek mellett különböző topográfiai, felületi érdességi és nedvesíthetőségi tulajdonságok biztosítása, mindemellett sterilizálni a felületet. Kutatásuk során egyenáramú plazmanitridálást alkalmaztak, míg titán alapanyagú próbatestüket egy speciális tégelybe helyezték, amely a próbatesthez hasonlóan a katód szerepét töltötte be, ugyanakkor geometriájának köszönhetően a kezelési nyomáson folyamatosan zajlott benne az üregkatód hatás (15. ábra):



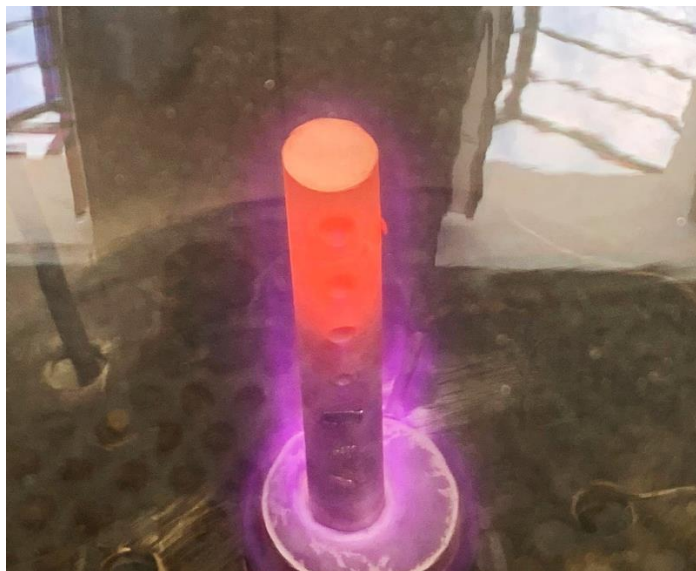
15. Ábra: A kísérlet során használt speciális nitridálási elrendezés, az (a) jelölés a nitridált titán lemezt, míg a (b) jelölés a nitridált fogászati implantátumot jelöli (Alves et al., 2005)

A kezeléseket 80-20%-os hidrogén-nitrogén atmoszférában végezték 150 és 250 Pa nyomás mellett, 400, 450 és 500 °C hőmérsékleten 1 és 2 óra időtartammal. A felületi topográfiát és a nitridálás során kialakított réteg vastagságát pásztázó elektron és optikai mikroszkóppal határozták meg. Röntgen diffrakció segítségével állapították meg a keletkezett fázisokat, továbbá a nedvesítési tulajdonságokat és felületi keménységet is vizsgálták. Tapasztalataik szerint a 450, valamint 500 °C-on, 150 Pa nyomáson kezelt minták jelentősen jobb felületi keménységgel és nedvesíthetőséggel rendelkeztek.

Kutatásuk során igazolták az üregkatód hatás kontrollált alkalmazásának előnyét, a titán implantátumokon kialakított kiemelkedő nedvesíthetőség és javított felületi tulajdonságokon keresztül.

4. Célkitűzések és módszertan

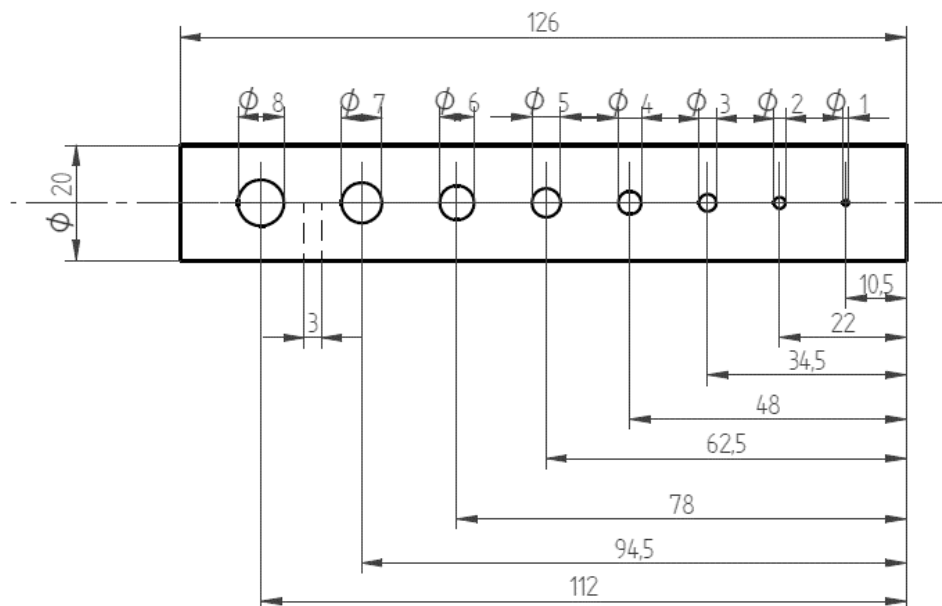
Ugyan esettanulmányaim keretein belül több példát is ismertettem a kontrollált üregkatód hatás előnyös létre, ugyanakkor még kontrollált körülmények között bizonyos szélsőséges paraméterek mellett olyan, a szerkezet integritását véglegesen károsító hatást érhet el, mint a furatok lokális túlhevülése, vagy akár a teljes szerkezetre vonatkoztatott túlhevülés (16. ábra).



16. ábra: Az üregkatód hatás okozta túlhevülése a darabnak

Kutatásom célja ebből fakadóan az üregkatód hatás gyakorlati hasznán és hatásain túl a kialakulásának körülményeinek vizsgálata, melyek segítségével hatékonyabbá válik a jelenség jótékony hatásainak kihasználása is és egyben könnyebben elkerülhetővé a nem kívánatos hatások. Kutatásomhoz az 16. ábrán is látható speciális geometriájú próbatestet terveztem, amely célja a különböző furatméretek egységesített vizsgálatának lehetővé tétele. Ugyan a próbatesten mintegy 7 darab furat található, biztonsági szempontokból a kutatáshoz csak a felső négy, 8, 7, 6 és 5 mm átmérőjű furatot alkalmaztam. Ennek oka az, hogy amennyiben a kisméretű furatokban is zajlik az üregkatód hatás abban az esetben lehetőség van az ívképződésre, majd az átívelésre, ami maradandóan károsíthatja a próbatestet és szélsőséges esetben a gépet is. Ugyanakkor a kisebb furatokat későbbi kutatások során fel lehet használni további vizsgálatokra is. A próbatest 42CrMo4 típusú nemesíthető acélból készült – ami korábbi egy korábbi fejezetben ismertettek szerint alkalmas

a nitridált felület kialakítására – és forgácsolással lett előállítva. A nem kívánatos szerves szennyeződés miatti ívképződést a kezelést megelőző fél órás acetonos mosás előzte meg ultrahangos tisztító berendezésben. A speciális geometriával rendelkező próbatest rajza (17. ábra) a következő:



17. ábra: A vizsgálatokhoz tervezett majd kivitelezett próbatest

A kutatást két fő kísérleti csoportra lehet felosztani. Kutatási célkitűzésem az üregkatód-hatás kialakulásának paraméterhatásait vizsgálni, esetleges trendek vagy korrelációk meghatározásának érdekében és esetleges új paraméterek felismerése, meghatározása. Másik kutatási célom az üregkatód hatás jelentkezése és stabil fenntartása esetén kialakuló szerkezeti réteg vastagságának és összetételének meghatározása. Ezen két kutatás szorosan összefügg egymással tekintettel arra, hogy a stabil, de túlhevülést még nem okozó ÜHK kialakításához először alapszintű ismeretek kellenek a jelenség paraméterfüggéséről, ugyanakkor vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy meghatározzuk, hogy az ÜKH elkerülése adott körülmények között egyáltalán szükséges-e vagy sokkal inkább jótékony hatást gyakorol a kialakult felületi tulajdonságokra. A vizsgálatokat 25-75%-os hidrogén-nitrogén atmoszférában végeztem minden esetben. Az alkalmazott paraméterek a vizsgálatoktól függően változtak. Az alkalmazott nitridáló berendezés az Anyagtudomány és Technológia Tanszéken található egyedi gyártású plazmanitridáló berendezés.

A kutatáshoz választott anyag 42CrMo4 típusú nemesíthető acél rúd, majd először darabolva, majd esztergán forgácsolva és végül a furatokat CNC megmunkáló központon kialakítva készült el. A 42CrMo4 nagy szívóssággal rendelkező alkatrészek gyártásához kiváló anyagminőség. Széles felhasználási területtel rendelkezik, az autóipar is előszeretettel használja fel. Jellemzően tengelycsuklók, hajtótengelyek, fogaskerek és fogasléc, vagy akár formaszerszámok előállítására is kiváló. Valamennyi korábban felsorolt alkatrész felhasználhatósága és felületi tulajdonságai nagymértékben javíthatók a nitridálás technológiájával a felhasználás szempontjából így belátható, hogy mind az alapanyag összetétele és felhasználása is kompatibilis a nitridálás technológiájával. A nyugat-európai piacon nemesített (QT) minőségben szerezhető be jellemzően és gyártási szabványát jelenleg az EN 10083 szabvány tartalmazza. Az acél kémiai összetételét az 2. táblázat ismerteti.

2. táblázat: A 42CrMo4 összetétele (Loksacél, 2018)

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Mo%
0,38-0,45	<0,4	0,6-0,9	<0,025	<0,035	0,9-1,2	0,15-0,3

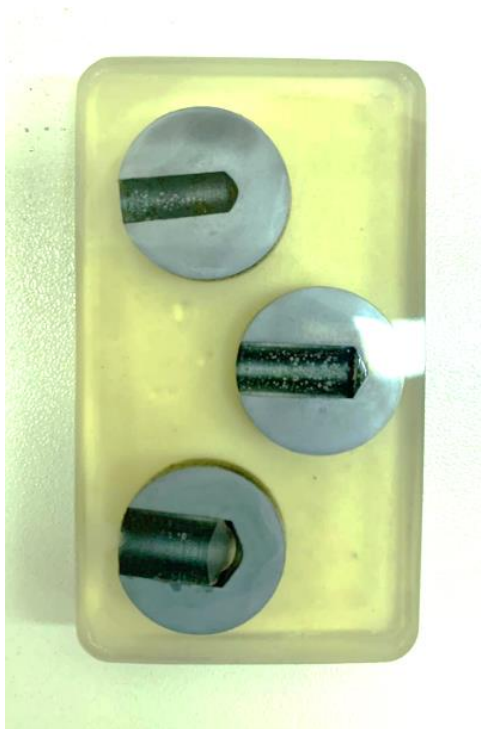
Kémiai összetételét tekintve az acél kén, foszfor és szilícium szerepében szennyezőket tartalmaz, amelyek a nitridálás során nem fejtenek ki jelentős káros hatást a kialakult felületi rétegre vagy a berendezésre. Az acél króm és molibdén, valamint szén tartalma nagy keménységű nitrdek és karbonitrdek kialakulását teszi lehetővé az acél diffúziós zónájában. (Loksacél, 2018) Mechanikai tulajdonságait tekintve hőkezelttségétől függően magas folyáshatárral és szakítószilárdsággal rendelkezik. Az acélt a nitridálás előtt nem hőkezelttem külön, így mechanikai tulajdonságaira az anyagbeszállító által adott értékeket veszem alapértéknek.

4.1 A kiválasztott vizsgálati típusok

A kutatásom során az elkészített nitridált furatok tulajdonságait különböző vizsgálatokkal fogom meghatározni, ellenőrizni, illetve egymáshoz összehasonlítani. A tulajdonságok meghatározására választott módszerek a következők: esetleges szövetszerkezeti változások és kialakult réteg minőségének meghatározása mikroszkóppal, pásztázó elektronmikroszkóppal végzett mikroszkópia, energiadiszerziós röntgenspektroszkópiával végzett összetételi vizsgálat és mikrokeménységmérés által meghatározott keménységprofil

4.1.1 Rétegvizsgálat mikroszkóppal

A vizsgált próbatestek előkészítése a következő lépésekben zajlott: a vizsgálat előtt a nitrídált próbatest a furaton keresztül elvágtam (18. ábra), majd az elvágott darabot Stuers CitoPress-10 típusú beágyazógéppel beágyaztam. A beágyazott darabokon P80-tól P4000-ig növekvő szemcsefinomságú SiC szemcseanyagú csiszolópapírral metallográfiai csiszolatot készítettem. A csiszolt felületet tovább políroztam 1 és 3 μm szemcseméretű, gyémánt alapú polírozószerrel. A polírozott felületet kémiai marásnak vettem alá 2%-os nital elnevezésű kémiai marószerben. (Kovács-Szabó, 2021.) Az előkészítést követően a próbatesteket egy Olympus PMG3 típusú fémmikroszkópon vizsgálom.



18. ábra: Az előkészített próbatestek

4.1.2 A pásztázó elektronmikroszkóp, a SEM és EDS vizsgálat

A vizsgálat célja egy nagyobb felbontású és nagyítású kép készítése az előkészített nitrídált felületről annak érdekében, hogy ellenőrizni tudjuk a fémmikroszkóp által készített képeket és ezzel egyidőben kvalitatív és kvantitatív anyagi vizsgálatot végezzünk EDS vizsgálattal a felület összetételét tekintve.

Az EDS angol eredetű betűszó, jelentése „energy dispersive spectrometry”. A minta előkészítése során, tekintettel arra, hogy a polimerbe beágyazott minta nem vezető, ezért első

lépésben CVD eljárással egy vékony arany réteget vittünk fel a minta felületére, majd kétoldalú ragasztós vezető szalaggal biztosítottuk, hogy a minta a mintatartó asztalhoz földelve el tudja vezetni a felületen egyébként felhalmozódni képes töltéseket, amik minőségében rontották volna a vizsgálatot.

4.1.3 Mikrokeménységmérés

A létrehozott felületi réteget, legyen az vegyületi vagy diffúziós réteg, minőségileg vizsgálom. A rendelkezésre álló keménységmérő egy Buehler márkájú mikrokeménységmérő-gép. Az általam használt statikus keménységmérés elvét az képzi, hogy az anyag keménysége arányos az anyagot terhelő erő és a terhelő erő által kialakított lenyomat hányadosával. Keményebb anyagokat azonos terhelési erővel, csak kisebb mértékben lehet benyomni, így a lenyomat területi is kisebb lesz, ami a fordított arányosság miatt növeli az anyagra jellemző keménységi értéket.

4.2 Mérés menete

A nitridálás paraméterfüggéseinek meghatározása céljából a próbatestet a plazmanitridáló berendezésbe helyeztem. A készüléket 0,5 Torr nyomásig vákuumoztam, majd 15 percig nitrogén gázzal öblítettem. Az előkészítéseket követően a kiinduló nyomást 0,7 Torra vettem és a kiinduló feszültséget 350 Volt-ra választottam. A vizsgálati előkészületeket követően a nyomást folyamatosan növeltem, míg ezzel egy időben – tekintettel arra, hogy a kamrában jelentkező nyomásnövekedés esetén, próbatest felületén jelentkező áramsűrűség növekszik és a feszültség csökken – igyekeztem a feszültséget az előre meghatározott értékeken tartani.

A vizsgált feszültségi értékek 350, 400, 450, 500, 550 és 600 V-ra adódott, míg a vizsgált nyomástartomány 0,7 és 1,8 Torr nyomás között változott. A vizsgálat során folyamatosan rögzítettem az adott feszültségi értéken azokat a nyomás értékeket, amelyek mellett, az adott furatátmérők túl-ionizációja, vagyis az üregkátód hatás megkezdődik. Vizsgálati tartományom alsó határát a berendezés korlátozta, míg felső határát biztonságtechnikai okokból választottam meg.

A ÜKH paraméterfüggésének meghatározását követően, egy másik próbatestet, ugyan-csak tisztítást követően 3 órán keresztül, 500 V feszültség, 1,5 Torr nyomás és 450 °C-on nitridáltam. A paraméterek a korábbi tapasztalatok alapján lettek megválasztva. Az eljárás

során a vizsgálható négy furatból háromban jelentkezett a jelenség, míg egy, az 5 mm átmérőjű furatban csak a hagyományos plazmanitridálásban tapasztalható jelenség zajlott (19. ábra).



19. Ábra: A próbatest a vizsgálat közben

A mintaelőkészítés menetében 3 mintát állítottam elő a vizsgálatokra, amiknek a paramétereit a következők:

3. táblázat: A kutatáshoz előállított próbatestek.

Jelölés	Átmérő (mm)	ÜKH
D8	8	igen
D6	6	igen
D5	5	nem

A 3 próbatesttel vizsgálhatóvá válik amennyiben a furat mérete, amiben zajlik az üregkátód hatás befolyásolja-e a kialakult tulajdonságokat, illetve mérhető, hogy az ÜKH megléte vagy nem megléte milyen hatást gyakorol a kialakult szerkezetre.

5. Mérési eredmények

A mérés elvégzését követően az eredmények kiértékelésre kerültek. Ezen eredményeket és a belőlük levonható következtetéseket taglalja a jelen fejezet.

5.1 A nitridálási paraméterek hatása az ÜKH-ra

A paraméter hatás vizsgálata során egyből egy meglepő következtetésre jutottam, amelyet eddigi szakirodalom kutatásom alapján említenek. Az üregkátódhatás jelentkezése nagymértékben függ a próbatest hőmérsékletétől, oly módon, hogy a nagyobb hőmérséklettel rendelkező próbatestekben jelenlévő furatokban a csak nagyobb nyomási és feszültségi paraméterek mellett jelentkezik az ÜKH, mint szobahőmérsékleten.

Tekintettel arra, hogy a furatokban jelentkező túl-ionizáció intenzívebben hevíti a furatot és környékét, így kísérleti tapasztalatként elmondható, hogy kis hőmérsékleten jelentkező üregkátód hatás a próbatest hevülésének köszönhetően a megfelelő hőmérséklet tartományt elérve „stabilizálódik” és leáll. További felvetés, hogy a nitridálási eljárást megelőző előmelegítés esetlegesen képes megóvni a próbatestet a furatokban jelentkező túl-ionizációtól. Tekintettel arra, hogy a kutatás megkezdésekor 3 paraméter együttes vizsgálatára voltam felkészülve, a hőmérséklet hatásának pontos vizsgálatára nem volt módom, ugyanakkor, hogy mily módon befolyásolja a jelenséget, sikeresen megállapítottam. Vizsgálataimat úgy kellett elvégeznem, hogy a hőmérséklet hatása ne befolyásolja a kapott eredményeket, ugyanakkor észben kellett tartani, hogy a vizsgálat során óvhatatlanul is melegszik a darab, így meghamisítva a kapott eredményeket. Ennek elkerülése végett előmelegített darabon dolgoztam, amelynek hőmérsékletét igyekeztem 175 és 200 °C között tartani. Tekintettel arra, hogy a próbatest alacsony nyomású, közel vákuum kamrában található és hőmérséklete nem érte el az izzás tartományát - tehát a hősugárzás nem játszott aktív szerepet a hőleadásban - így a próbatest rendkívül jól tartotta a bevitt hő mennyiséget, a megválasztott paraméterek sem voltak elég intenzívek ahhoz, hogy a kiválasztott hőmérséklet tartomány fölé hevítsék a darabot.

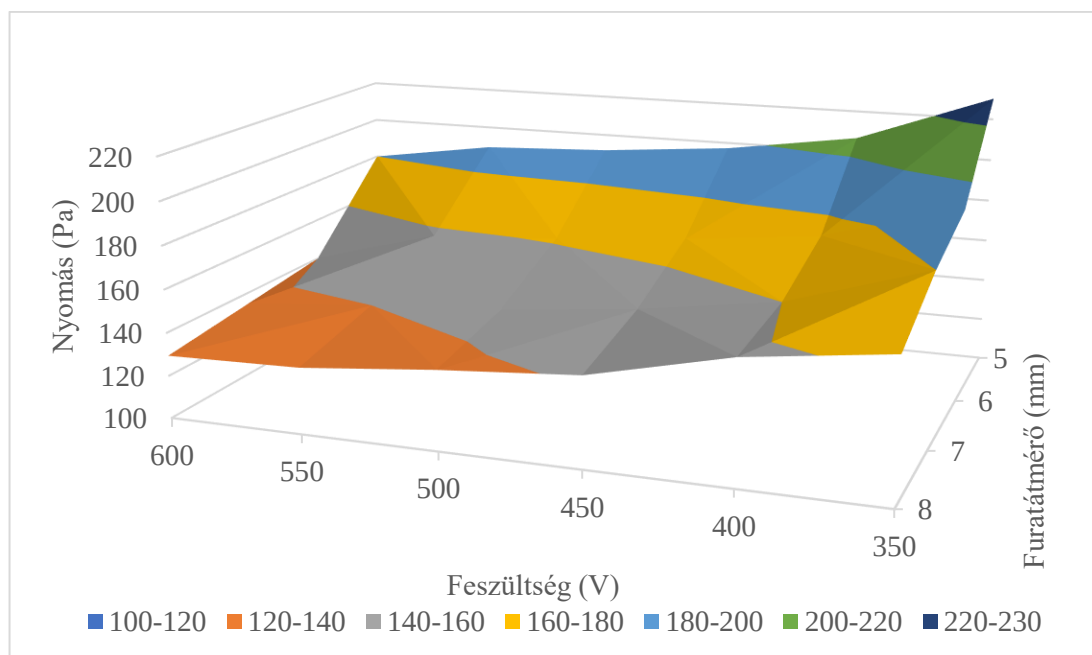
Érdemes tehát leszögezni, hogy az általam meghatározott feszültség és nyomás értékek kizárólag a 175 és 200 °C közötti hőmérséklettel rendelkező próbatestekre érvényesek. Feltételezhető továbbá, hogy mivel az ÜKH jelentkezése az áramsűrűséggel köthető össze közvetlenül, így a furatok teljes felülete, ez által a mélysége is befolyásolja a jelenséget. Tekintettel arra, hogy az általam vizsgált furatok mélysége egységes volt, így a

furatmélység hatását jelen kutatásomban nem vizsgálom. Kísérleti eredményeimet a következő táblázat foglalja össze:

4. táblázat: Az ÜKH jelentkezésének paraméterei 175 és 200 °C között (A táblázatban található nyomás értékek Pa dimenzióban értelmezendők)

		Furatátmérő (mm)			
		8	7	6	5
Alkalmazott feszültség (V)	600	129,32	134,66	139,99	179,98
	550	130,66	139,99	157,32	189,32
	500	136,66	143,99	161,32	191,98
	450	141,32	150,65	166,65	197,32
	400	155,99	159,99	173,32	206,65
	350	163,99	179,98	190,65	231,98

A megállapított feszültség, nyomás és furatátmérő értékek alapján a következő „biztonsági diagram” definiálható (20. ábra), amelyben a kifeszített sík alatt nem, felette pedig jelentkezik az üregkatód hatás.

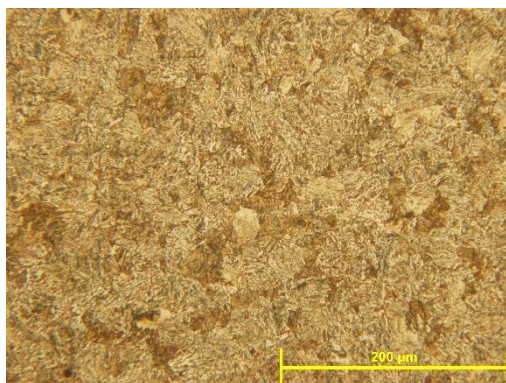


20. Ábra: A megállapított ÜHK biztonsági diagram 175 és 200°C között (a felületen láthatóan színek eltérő nyomástartományokat jelölnek)

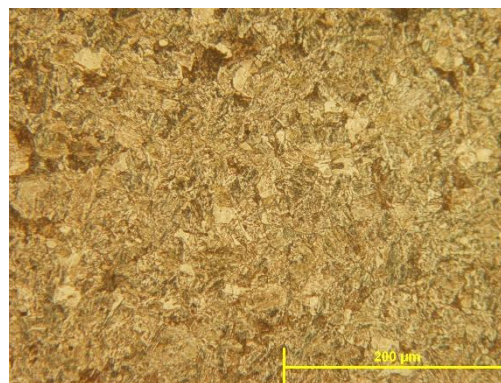
A diagram és a táblázatba foglalt adatok alapján megállapítható, hogy a feszültség, a nyomás és a furatátmérő csökkentésével az üregkatód hatás kialakulásának lehetősége csökken, ugyanakkor a kísérleti tapasztalatok alapján a kezelési hőmérséklet csökkenése a jelenséghez szükséges paraméterekhez tartozó értékek csökkenéséhez vezet. Megállapítható tehát, hogy az egyenáramú plazmanitridálás során fellépő furat túl-ionizáció kialakulásának paraméterei számszerűsíthetők. Ezen paraméterek meghatározásra kerültek egy szűk hőmérséklet tartományon és további két paraméter, a hőmérséklet és a furatmélység képviselte teljes furatfelület vizsgálatának lehetősége merült fel.

5.2 Optikai mikroszkóppal végzett vizsgálatok

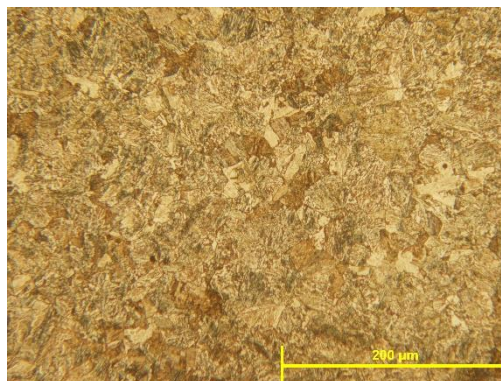
Az optikai mikroszkóppal végzett vizsgálatok során megállapítható, hogy az üregkatód hatás megléte vagy hiánya, illetve annak mértéke nem tud szignifikáns hatást gyakorolni kontrollált körülmények között a próbatest szövetszerkezetére. A kereskedelmi forgalomban kapható 42CrMo4 megeresztett martenzites szerkezetét megtartotta (21.-23. ábra), szemmel látható változás nem látható rajta.



21. Ábra: A D8 minta szövetszerkezete

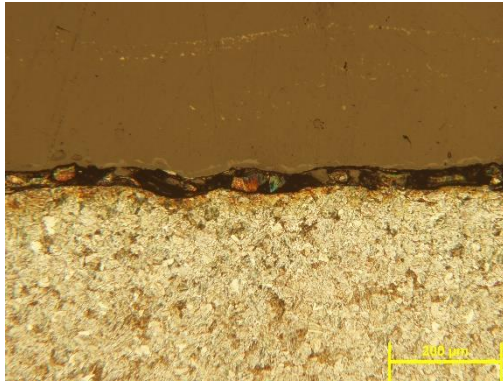


22. Ábra: A D6 minta szövetszerkezete

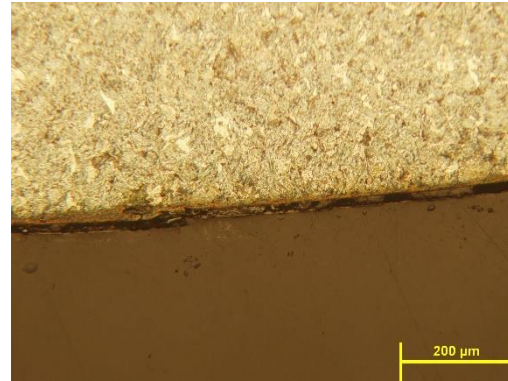


23. Ábra: A D5 minta szövetszerkezete

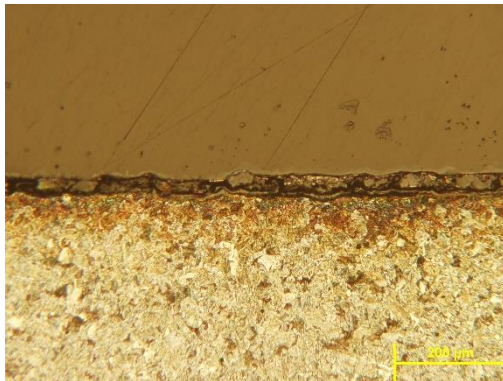
Mindhárom mintán, a furatok belsejében, megfigyelhető egy felülethez gyengén kapcsolódó, összefüggő és felület formáját jól követő elszíneződött réteg. A próbatestek külső felületén nem, vagy csak részlegesen figyelhető meg az említett réteg. A kialakult réteg összetétele kérdéses, nitrid és oxid alapú is lehet, meghatározása az EDS vizsgálatok során kerül sor. Ugyanakkor megállapítható, hogy a kialakult réteg a furatok (24.-29. ábra) belsejében jelentősen vastagabb.



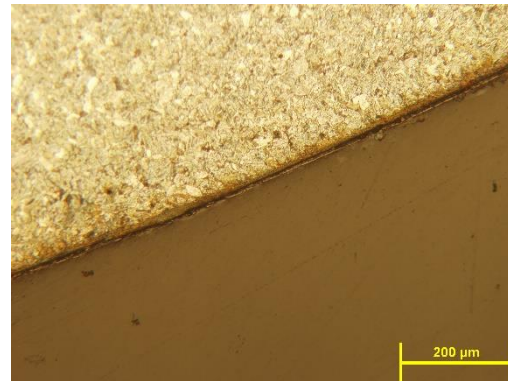
24. ábra: A D8 minta furata



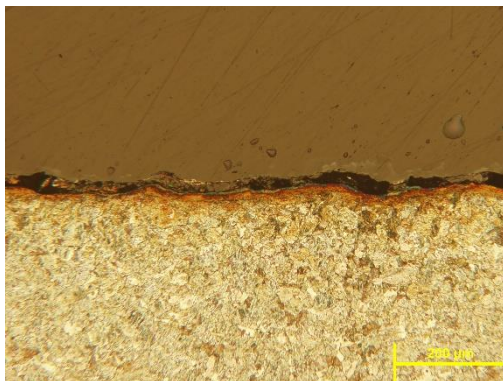
25. ábra: A D8 minta felülete



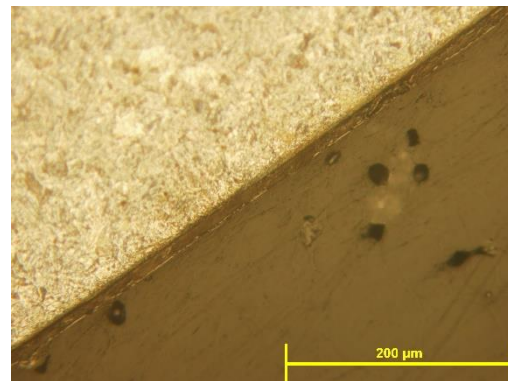
26. ábra: A D6 minta furata



27. ábra: A D6 minta felülete



28. ábra: A D5 minta furata

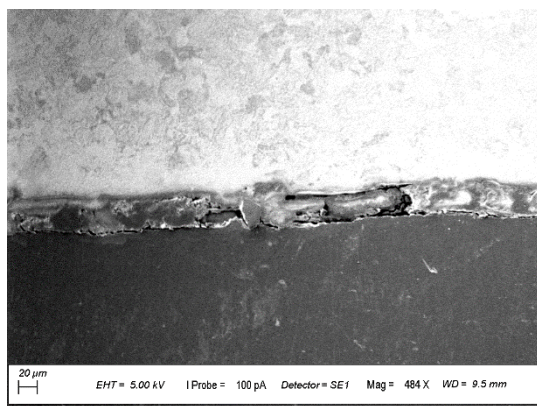


29. ábra: A D5 minta felülete

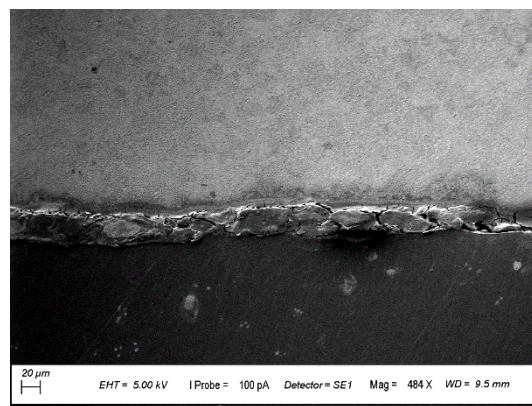
A kialakult rétegek vastagsága, legyen oxid vagy nitrid alapúak közvetlen következtetést engednek a felületek hőmérsékletére, tekintettel arra, hogy mint az oxidációs, mind a nitrid képződéssel összefüggő diffúziós folyamatok gyorsabban zajlanak meleg felületen. Megállapítható tehát, hogy a furatok felületi hőmérséklete jelentősen nagyobb volt, mint a próbatest külső felületére vonatkoztatott érték, továbbá a furat méretével arányosan, a nagyobb furathoz nagyobb feltételezhető felületi hőmérséklet érték tartozik.

5.3 SEM és EDS vizsgálatok

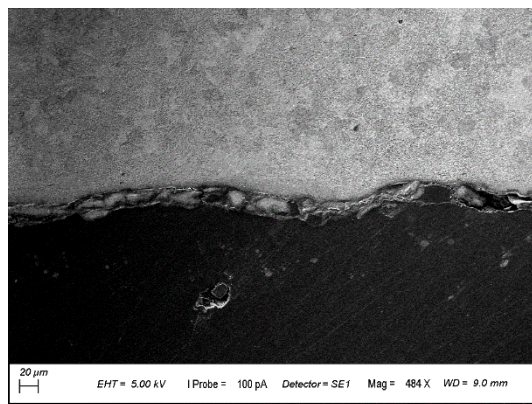
A pásztázó elektron mikroszkóppal végzett vizsgálatok során nagyon felbontású és nagyítási képeket készítettem a felületről és ezekben a felületekben összetétel vizsgálatot végeztem. A vizsgált felületeket az 30.-32. ábra mutatja.



30. ábra: A D8 furat vizsgált felülete



31. Ábra: A D6 furat vizsgált felülete



32. Ábra: A D5 furat vizsgált felülete

A vizsgált furatokról a pásztázó elektronmikroszkóp szolgáltatta nagyobb nagyítás és jobb mélységelesség mellett megállapítható, hogy teljesen összefüggőek, jól követik a felületet. A nitrid vagy oxid rétegekre jellemző ridegségnek köszönhetően minden bizonnyal a

csiszolás és polírozás folyamata során károsodtak olyan mértékig, hogy az optikai mikroszkóppal nem voltak rendesen vizsgálhatók. A furatok mentén megfigyelhető szövetszerkezetéről ugyancsak megállapítható, hogy homogén, szerkezete nem változott a kezelés során a furatátmérő függvényében.

Az EDS vizsgálattal a következő rétegösszetételek lettek megállapítva (5. táblázat).

5. táblázat: A rétegek összetétele tömegszázalékban

Jelölés	C%	N%	O%	Fe%
D8	11,1	2,7	20,3	66
D6	13,8	3,0	26,5	56,6
D5	15,1	1,8	26,0	57,1

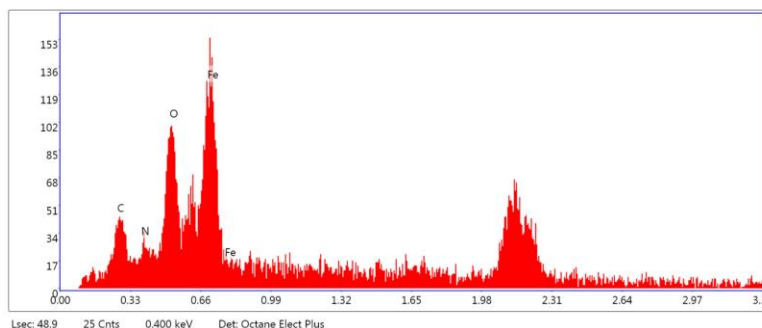
A vizsgálatok alapján látható, hogy a felületen kialakult réteg oxid réteg, minimális nitrogén tartalommal. Ugyanakkor megfigyelhető, hogy a felületbe jutott nitrogén tartalma észrevehetően nagyobb volt az üregkátód hatást elszenvedő furatokban, mint a D5 furatban, ahol nem zajlott a túl-ionizáció.

A mintákban továbbá szén is fellelhető, ami minden bizonnyal felületi szennyeződés eredménye. A minták mélyebb rétegeiben, megközelítőleg a felülettől mért 100 mm távolságban a következő összetételi értékek határozhatók meg a felület nitrogéntartalmára vonatkoztatva (6. táblázat)

6. táblázat: A furatok mélyebb rétegeiben mért összetétel tömegszázalékban

Jelölés	N%	Fe%
D8	2,2	84,8
D6	1,8	77,1
D5	1,2	76,9

Megállapítható tehát, hogy a mélyebb rétegekben is végbe ment a nitrogén diffúziója és látható, hogy az üregkátód hatást szenvedett furatok esetén nagyobb ez a mélyebb rétegben mért nitrogén tartalom. Az EDS berendezéssel elállított spektrum (33. ábra) karakterisztikája igazolja, hogy a nitrogén tartalom nem mérési hiba, hanem valóban a berendezés által mért kémiai elem tartalom.

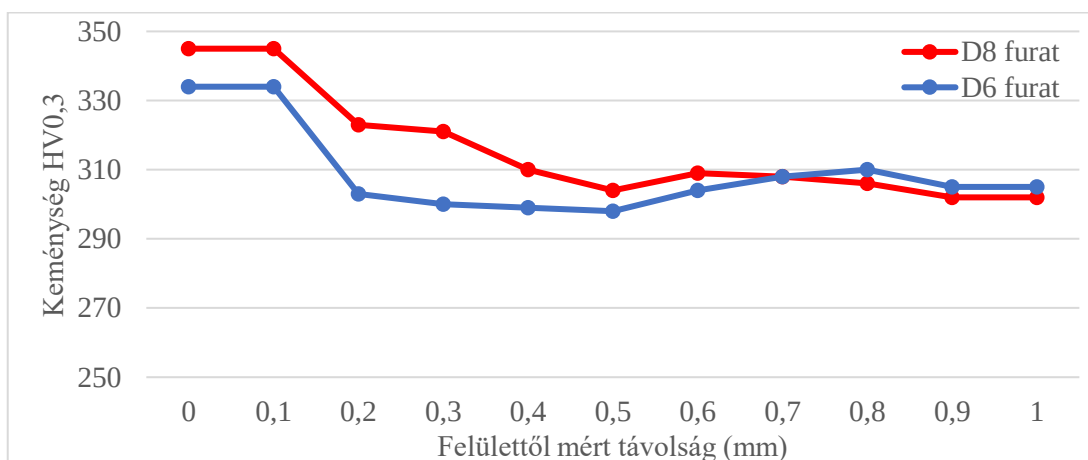


33. Ábra: A D8 furat felületi rétegéhez tartozó EDS spektrum

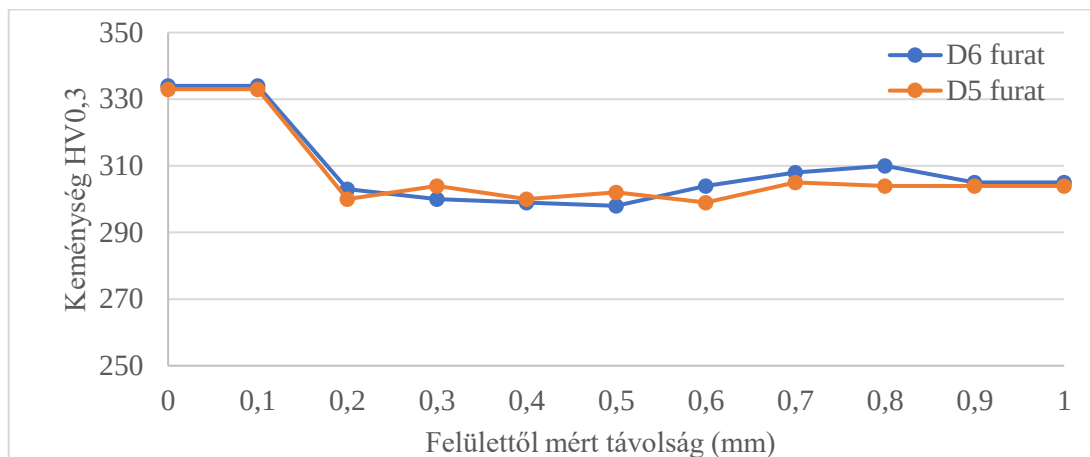
Az EDS vizsgálatok eredményeként tehát elmondható, hogy a kialakult felületi réteg kis nitrid tartalmú oxid, aminek forrása vagy nitridáló kemence atmoszférájának szennyezettsége, vagy a feltételezés, hogy a nitridálás befejezésének pillanatában, a kemence szivattyújának kikapcsolásakor az üregkatód hatás következtében a furatok jelentősen nagyobb hőmérsékleten voltak, mint a vizsgált próbatest felülete, így a légköri levegőn is szabadon folyhattak az oxidációs folyamatok. Látható ugyanakkor, hogy az üregkatód hatás megléte pozitívan befolyásolta a nitrogén diffúzióját, ami elsősorban a furatok nagyobb hőmérsékletének tudható be.

5.4 A keménységmérés eredményei

A vizsgált próbatest keménységi profiljait két szempont alapján vettem fel. Vizsgáltam a túl-ionizált furatok méretének hatását a kialakult keménységi profilra (33. ábra), illetve két hasonló méretű, üregkatód hatást elszenvedő és nem elszenvedő méretű furat (34. ábra) keménységprofilját.



34. ábra: A furat méretének hatása az ÜHK megléte esetén



35. ábra: Az ÜHK meglétének vagy nem meglétének hatása

A keménységi profilok alapján megfigyelhető nitridált rétegvastagságok közel 0,18 mm-re, tehát 180 nm-re adódott, így a 100 nm-es mélységben mért nitrogén tartalom elfogadható értéknek bizonyul.

A keménységi profilok alapján megállapítható, hogy ugyan a kialakult diffúziós rétegvastagságokban jelentős eltérés nem figyelhető meg, a nagyobb furat esetén tapasztalható eltérő keménységprofil mélyebb jobb nitrogén diffúzióra enged következtetni, amely az intenzívebben zajló furat túl-ionizációnak tudható be. Megállapítható, hogy a hasonló méretű furatok között eltérés nem tapasztalható, az üregkatód hatás meglététől függetlenül. Az eredmény betudható az eljárás kis hőmérsékletének, a rövid kezelési időnek és a felületi szennyeződésnek. A mért keménységi értékekben látható szórás az anyag természetes inhomogenitásának tudható be.

6. Eredmények összefoglalása

Kutatásom eredményei a következő tételekben foglalhatók össze:

- Az üregkátód hatás nagyobb nitridálási nyomáson előbb következik be.
- Az üregkátód hatás nagyobb nitridálási feszültségen előbb következik be.
- Az üregkátód hatás nagyobb furatátmérő esetén előbb következik.
- A korábban taglalt paraméterek rendre a furat felületén keletkező áramsűrűséggel függenek össze, ami arányos a felület méretével, vagyis a furat átmérő és mélységgel, a kamrában lévő nyomással, tehát a kamrában lévő lehetséges ionok számával és végül a berendezésben keltett feszültséggel, vagyis a kamratérben lévő ionokra gyakorolt gyorsító hatással. Megállapítható tehát, hogy minden olyan paraméter növelése, ami növeli az áramsűrűséget, elősegíti az üregkátód hatás kialakulását.
- Az üregkátód hatás nagyobb nitridálási hőmérsékleten később következik be. A jelenség korábban nem taglalt lehetőségeket nyit fel, miszerint a nitridálni kívánt furat előmelegítésével elkerülhető a jelenség, illetve a furat túl-ionizáció aktív zajlása miatti hevülés idővel stabilizálhatja a jelenséget.
- Ugyancsak egy szűk hőmérséklet, furatméret, nyomás és feszültség-tartományra, de könnyen kivitelezhető kísérleti módszertan került megállapításra, amivel hatékonyan vizsgálható az üregkátód hatás kialakulásának paraméterei. Ez későbbi kutatásokban, esetlegesen a jelenlegi kutatás továbbfejlesztése esetén lehetőséget biztosít az üregkátód hatás vizsgálatához a teljes nitridálási paramétertartományon.
- Megállapításra került, hogy a kontrollált furat túl-ionizáció pozitívan befolyásolja a furatok felületi nitrogéntartalmát, a diffúziós zóna rétegvastagságát és a felületi keménységet. Ez a hatás azonban minden bizonnyal a furat nagyobb hőmérsékletének tudható be.
- Kísérleti tapasztalatként látható, hogy a nem kontrollált üregkátód hatás olyan hőmérsékletre hevítheti a darabot (16. ábra), amely maradandóan károsítja annak korábbi hőkezelésekkel beállított szövetszerkezetét.

7. Jövőbeni célkitűzések

Kutatásom során megállapításra került egy kis tartományon az üregkatód hatás paraméterfüggése és hatásai. Ugyanakkor a vizsgálatok során némely paraméterek hatása elhanyagolásra került. A kutatás megannyi lehetséges irányt ad meg, jövőbeni vizsgálatokhoz:

- A vizsgálatok újbóli kivitelezése eltérő hőmérséklettartományon, ily módon vizsgálva a hőmérséklet hatását a jelenség kialakulása szempontjából. Megfelelő dedikációval a vizsgálatok elvégezhetők a teljes nitridálási hőmérséklettartományon, így egy általános, biztonságtechnikai célokat szolgáló adat és diagram halmaz megállapítása, ami univerzálisan használható a nitridálás során.
- A vizsgálatok újbóli kivitelezése és a furatokban fellépő hőmérsékletértékek megállapítása, majd párhuzamok vonása a kialakult rétegtulajdonságokra. Így konkrétan megállapítható, hogy mely furatok, milyen kezelési hőmérsékleten, milyen nitridálási paraméterek mellett lettek kezelve, tekintettel arra, hogy jelen kutatásunkban a próbatest közel átlagos hőmérsékletéről kaptunk információt.
- A vizsgálatok újbóli kivitelezése eltérő kezelési atmoszférákban annak céljából, hogy megállapítsuk amennyiben az atmoszféra összetétele is aktív paraméter az üregkatód hatás kialakulásakor.
- A vizsgálatok újbóli kivitelezése eltérő furatátmérők mellett eltérő furatmélységekkel. Tekintettel arra, hogy a sík felületeken és az átmenő furatok belsejében nem tapasztalható túl-ionizáció, míg bizonyos mélységű furatokban igen, így további hasznos információ meghatározni azokat a furatmélységeket, amelyek adott nitridálási paramétereken még az üregkatód hatás kialakulása nélkül kezelhetők. A vizsgálat új tervezési irányelvet adhatna a plazmatechnológiai kezelésre szánt próbatestek esetén.
- A vizsgálatok újbóli kivitelezése nagyobb nyomás és feszültségtartományon, esetlegesen több furat alkalmazásával az üregkatód hatás 16. ábrán is látható túlhevítő hatásának vizsgálata érdekében. Tekintettel arra, hogy az ábrán látható próbatest feltételezhetően az ausztenesítési hőmérséklettartományra is lehetségesen hevítető lett volna, a próbatesten kialakított hevítő furatok új technológiai lehetőséget biztosítanak, miszerint egy nitridáló kemencében lenne lehetséges az acél hőkezelése, majd azt követő felületkezelése. Az új „duplex” plazma-hőkezelő technológia

alapján a próbatestet funkciójában nem gátló segédfuratok segítségével hevíthető és tisztítható lenne semleges atmoszférájú gázzal, majd a megfelelő semleges gáz hűtőközeg alkalmazásával hőkezelhető a darab és végül a már hőkezelt és tisztított próbatestet nitridáló atmoszférával egy berendezésen belül lenne kivitelezhető a próbatest teljes hőkezelése. Az eljárás kivitelezéséhez mindössze egy, az üregkátód hatás mechanizmusának átfogó ismerete alapján megtervezett próbatest és egy több atmoszférával is működő plazmanitridáló berendezés szükséges.

Irodalomjegyzék

Abdul-Hassein A.: Nitriding of aluminium containing steel, Doctoral Thesis, 1984. The University of Leeds

ASM Handbook, Vol. 4A, Steel Heat Treating Fundamentals and Processes: Liquid nitriding of steels, 2013, pp. 680-689. Mehrkam, Q. D.; Easterday, J.R.; Payne, B.R.; Foreman, R.W.; Vukovich, D.; Godding, A. D. (ASM, 2013)

Axinte M., Nejneru C., Perju M. C., Cimpoeşu N., Hopulele I.: Research on Hollow Cathode Effect and Edge Effect Avoidance in Plasma Nitriding Treatment. TEHNOMUS, ISSN-2247-6016, 2011.

Bell T.: Towards Designer Surfaces, Metals and Materials, 7, 1991, pp. 478-485.

Cross P.: The structure of nitrided steel, Doctoral Thesis, 1978, University of Birmingham

Cserjesné Sutyák Ágnes; Dr. Frigyk Gábor; Kocsisné dr. Baán Mária; Dr. Kuzsella László; Dr. Marosné dr. Berkes Mária; Szabó Endre; Szilágyiné Biró Andrea: Nitridálás – korszerű eljárások és vizsgálati módszerek, Miskolci Egyetem, Miskolc (2015)

Dearnley P. A.; Bell T.; Hombeck F.: Plasma Assisted Treatments, Proc. Surface Modification Technologies VI., 1993, pp. 144-165.

Gallo S. C., Dong H.: On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding, Vacuum 84 (2010) 321–325

Hubbard P.: Characterisation of a Commercial Active Screen Plasma Nitriding System, PhD Thesis, RMIT University, Australia, 2007.

Kocsisné B. M.; Szilágyiné B. A.: Duplex felületmódosító eljárások – kiemelten plazmanitridálás és PVD eljárás kombinációja – autópárhely alkatrészek kopásállóságának növelése érdekében, Miskolci Egyetem, Miskolc (2013)

Kolozsvári Z.: A gépiparban kopásnak kitett munkadarabok kopási ellenállásának növelése, Tanulmány, Óbudai Egyetem/ TÁMOP-4.2.1.B-11/2/KMR-2011-0001 projekt, 2012, pp. 40.

Korsós K., Kovács D.: Aktív ernyős plazmanitridálás hatása gyorsacélra, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, 2021

Kovács D., Quintana I., Dobránszky J.: Effects of Different Variants of Plasma Nitriding on the Properties of the Nitrided Layer, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Budapest, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 28(9) September 2019—5493, 2019

Kovács D., Szabó A., The separation of ϵ - and γ' -phases in the plasma nitrided layer by colour etching techniques, Metall. Res. Technol. 118, 315 (2021)

Kovács D.: Az aktív ernyő szerepének elemzése a plazmanitridálási eljárásban, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, PhD értekezés, Budapest, (2019)

Linde: Furnace Atmospheres No. 3: Gas Nitriding and Nitrocarburising, <http://www.linde-gas.com>, 2010.

Lizák J.; Romvári P.; Schäffer J.; Szabó E.: Szerkezeti- és szerszámacélok termokémiai kezelése A1 hőmérséklet alatt; X. Országos Hőkezelési Szeminárium, Miskolc-Tapolca, 1983. október 26-28.; pp. 41-90.

M. Tier, A. Bloyce, T. Bell & T. Strohaecker (1998) Wear of plasma nitrided high speed steel, Surface Engineering, 14:3, 223-228

Németh Z.; Földvári L.; Gaál I.; Lefler J.; Szőke B.: A termokémiai kezelések fizikai kémiai alapjai; X. Országos Hőkezelési Szeminárium, Miskolc-Tapolca, 1983. október 26-28.; pp. 5-40.

Pye D.: Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003

Réti T.; Cseh M.; Petrich F.: Szerkezeti- és szerszámacélok termokémiai kezelése A3 hőmérséklet felett; X. Országos Hőkezelési Szeminárium, Miskolc-Tapolca, 1983

Thelning K.: Steel And Its Heat Treatment, Második kiadás, Butterworths, 1984, ISBN 0-408-01424-5, p.492-544.

Zhao C., Li C. X., Dong H., Bell T.: Study on the active screen plasma nitriding and its nitriding mechanism, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 2320–2325