

KORSÓS KRISZTIÁN  
SZAKDOLGOZAT

BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM  
GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR  
ANYAGTUDOMÁNY ÉS TECHNOLÓGIA TANSZÉK



SZAKDOLGOZATOK

**BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM**  
**GÉPÉSZMÉRNÖKI KAR**  
**ANYAGTUDOMÁNY ÉS TECHNOLOGIA TANSZÉK**

KORSÓS KRISZTIÁN

SZAKDOLGOZAT

Aktív ernyős plazmanitridálás hatása gyorsacélra

Témavezető:

Dr. Kovács Dorina

adjunktus

Budapest, 2021

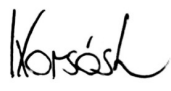
# SZAKDOLGOZAT-FELADAT

## NYILVÁNOS

|            |                                          |  |                                      |                            |
|------------|------------------------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------|
| AZONOSÍTÁS | Név: <b>Korsós Krisztián</b>             |  | Azonosító: <b>78167093900</b>        |                            |
|            | Képzéskód: 2N-AG0                        |  | Specializáció kódja:                 | Feladatkiírás azonosítója: |
|            | Szak: Gépészmérnöki alapszak (BSc)       |  | 2N-AG0-AT-2017                       | GEMT:2022-1:2N-AG0:SBL536  |
|            | Szakdolgozatot kiadó tanszék:            |  | Zárvizsgát szervező tanszék:         |                            |
|            | Anyagtudomány és Technológia Tanszék     |  | Anyagtudomány és Technológia Tanszék |                            |
|            | Témavezető: Dr. Kovács Dorina, adjunktus |  |                                      |                            |

|         |                     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FELADAT | Cím                 | <b>Aktív ernyős plazmanitridálás hatása gyorsacélra</b><br>Effect of active screen plasma nitriding on high speed tool steel                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|         | Részletes feladatok | 1. A kapcsolódó szakirodalmi források felmérése és elemzése felületkezelések, különösképpen plazmanitridálás témakörében.<br>2. Kísérletterv készítése gyorsacél alapanyagú próbatestek plazmanitridálásához<br>3. Plazmanitridált próbatestek vizsgálata (csiszolatkészítés, rétegvastagságmérés, keménységmérés, szövetszerkezeti vizsgálatok, elemösszetétel elemzés)<br>4. Eredmények értékelése, összehasonlító diagramok készítése.<br>5. A szakdolgozat feltételeinek megfelelő írott műben foglalja össze az eredményeit és azoknak átfogó értékelését. |
|         | Hely                | A szakdolgozat készítés helye:<br>Konzulens: —                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |

|            |                                                           |                                                                     |                                 |
|------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| ZÁRÓVIZSGA | 1. záróvizsga tantárgy(csoport)                           | 2. záróvizsga tantárgy(csoport)                                     | 3. záróvizsga tantárgy(csoport) |
|            | <b>ZVEGEMTBGA1</b><br>Anyagszerkezetten és anyagvizsgálat | <b>ZVEGEPTBG01</b><br>Polimerek anyagszerkezettena és technológiája | <b>ZVEGEMTBGK1</b><br>Hőkezelés |

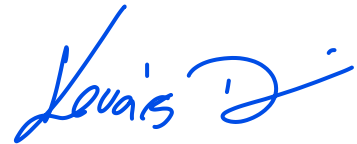
|             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                       |                                                        |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| HITELESÍTÉS | Feladat kiadása: 2021. szeptember 6.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |  | Beadási határidő: 2021. december 10.                                                  |                                                        |
|             | Összeállította:<br>Dr. Kovács Dorina<br>témavezető                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  | Ellenőrizte:<br>Dr. Májlínger Kornál s.k.<br>tanszékvezető                            | Jóváhagyta:<br>Dr. Györke Gábor s.k.<br>dékánhelyettes |
|             | Alulírott, a feladatkiírás átvételével egyúttal kijelentem, hogy a Szakdolgozat-készítés c. tantárgy előkövetelményeit maradéktalanul teljesítettem. Tudomásul veszem, hogy jogosulatlan tantárgyfelvétel esetén a jelen feladatkiírás hatálytalan.<br><br><br>.....<br>Korsós Krisztián |  |  |                                                        |

## NYILATKOZATOK

### *Elfogadási nyilatkozat*

Ezen szakdolgozat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Gépészmérnöki Kara által a Diplomatervezési és Szakdolgozat feladatokra előírt valamennyi tartalmi és formai követelménynek, továbbá a feladatkiírásban előírtaknak maradéktalanul eleget tesz. E szakdolgozatot a nyilvános bírálatra és nyilvános előadásra alkalmasnak tartom.

A beadás időpontja:



*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 szakdolgozatot 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, 2021



*Korsós Krisztián*

## Tartalom

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Előszó.....                                                                | 7  |
| 2. Köszönetnyilvánítás .....                                                  | 8  |
| 3. Irodalmi összefoglaló.....                                                 | 9  |
| 3.1 A felületkezelések jelentősége és csoportosítása .....                    | 9  |
| 3.2 Termokémiai eljárások.....                                                | 11 |
| 3.3 A termokémiai eljárások mechanizmusa.....                                 | 12 |
| 3.4 A nitridálás.....                                                         | 14 |
| 3.4.1 A nitridálás alapjai .....                                              | 14 |
| 3.4.2 A nitridálás eljárás változatai .....                                   | 15 |
| 3.4.3 A nitridált kéreg kialakulása, szerkezete és vizsgálata.....            | 23 |
| 3.4.4 Az ötvözők hatása a nitridálás során .....                              | 27 |
| 3.5. Korábbi kutatások .....                                                  | 28 |
| 4. Célkitűzések .....                                                         | 32 |
| 5. A vizsgálat ismertetése.....                                               | 34 |
| 5.1 Gyorsacélok .....                                                         | 34 |
| 5.2 A nitridálás körülményei.....                                             | 35 |
| 5.3 A választott vizsgálati módszerek.....                                    | 36 |
| 5.3.1 Tömegváltozás mérése mérleggel .....                                    | 36 |
| 5.3.2 Rétegvastagság mérése mikroszkóppal.....                                | 36 |
| 5.3.3 A pásztázó elektronmikroszkóp, a SEM vizsgálat .....                    | 37 |
| 5.3.4 Energiadiszerziós röntgenspektrometria, az EDS vizsgálat.....           | 38 |
| 5.3.5 Mikrokeménységmérés .....                                               | 39 |
| 6. A vizsgálatok kiértékelése.....                                            | 41 |
| 6.1 A tömegváltozás mérésének eredményei .....                                | 41 |
| 6.1.1 A tömegnövekedés vizsgálata a hőmérséklet függvényében .....            | 41 |
| 6.1.2 A tömegnövekedés vizsgálata az idő függvényében.....                    | 41 |
| 6.2 A fémmikroszkóppal végzett vizsgálatok eredményei.....                    | 42 |
| 6.2.1 A fémmikroszkópia a hőmérséklet függvényében .....                      | 42 |
| 6.2.2 A fémmikroszkópia az idő függvényében.....                              | 44 |
| 6.3 A pásztázó elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok eredményei .....     | 44 |
| 6.3.1 A SEM vizsgálat hőmérséklet függvényében .....                          | 44 |
| 6.3.2 A SEM vizsgálat az idő függvényében .....                               | 45 |
| 6.4 Az energiadiszerziós spektrométerrel végzett vizsgálatok eredményei ..... | 46 |
| 6.4.1 A kiválások vizsgálata.....                                             | 46 |
| 6.4.2 Felületi nitrogéntartalom vizsgálata a hőmérséklet függvényében .....   | 47 |
| 6.4.3 A felületi nitrogéntartalom vizsgálata az idő függvényében.....         | 47 |
| 6.5 A mikrokeménységmérés eredményei .....                                    | 48 |

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| 6.5.1 A felületi keménység vizsgálata a hőmérséklet függvényében..... | 48 |
| 6.5.2 A felületi keménység vizsgálata az idő függvényében .....       | 51 |
| 7. Összegzés .....                                                    | 54 |
| 7.1 Eredmények összefoglalása .....                                   | 54 |
| 7.2 A vizsgálatok során elért eredmények összesítése:.....            | 55 |
| 8. Irodalomjegyzék.....                                               | 56 |
| 9. Summary .....                                                      | 59 |

## 1. Előszó

A XXI. században egyre szigorúbban az acélokkal szemben támasztott követelmények és egyre komplexebbek az elvárások. Sokszor különböző mechanikai tulajdonságokat igénylünk az anyag felületén és az anyag keresztmetszetében. Ilyenkor megoldást jelenthet egy keresztmetszetben heterogén szövetszerkezet létrehozása, amire ma már két lehetőség is adott: megváltoztathatjuk a felület szövetszerkezetét vagy a felületi rétegben módosítjuk a kémiai összetételt, illetve ugyancsak a szövetszerkezetet. Az utóbb említett megoldáscsoportba tartozik az általam választott termokémiai eljárás; a nitridálás. A nitridálás során adszorpciós és diffúziós folyamatok segítségével nitrogén juttatunk az anyag felszínébe, ahol az idegen metalloid fázisokat képezve létrehoz egy nagy keménységű kérget, a szívósabb mag körül. Habár a piacon más felületmódosító eljárás is ismert és alkalmazott, dolgozatomban témájaként a nitridálást választottam ugyanis hatékonyan és gazdaságosan vagyunk képesek vele széles skálán módosítani az alapanyag különböző felületi tulajdonságait, az elvárások és költséghatékonyság igényének függvényében (Cserjésné Sutyák et al., 2015).

Kutatásom nyomán egy rendelkezésre álló gyorsacél darabon végeztem el különböző hőmérsékleteken, majd különböző kezelési időken aktív ernyős plazmanitridálást. A gyorsacél minta kereskedelmi forgalomban kapható HS10-4-3-10 típusú acél, amelyen előzetes hőkezelést nem alkalmaztam. A nitridálási hőmérsékletek 360 °C, 400 °C, 440 °C, 480 °C és 520 °C, míg a nitridálási idő 5 és 8 óra. Az elkészült nitridált rétegek minőségéről különböző anyagvizsgálati módszerekkel fogok meggyőződni, amelyeket a későbbiekben részletesebben is kifejtek.

A szakdolgozatomban célja ismertetni a nitridálás elméleti és technológiai hátterét, valamint, hogy milyen mértékben vagyunk képesek a kezelési paraméterek változtatásával módosítani a mintaként szolgáló gyorsacélfelületén kialakult nitridált réteg vastagságát és keménységi tulajdonságait figyelembe véve a gyorsacélban található ötvözők hatását is.

## 2. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni Dr. Kovács Dorina tanárnőnek a szakdolgozatom megírása alatt mutatott útmutatását és türelmét. Külön köszönet illeti naprakészségét és lelkesedését, azt, hogy bármilyen napon és napszakban készen állt segítségemre lenni és munkásságom előrehaladását támogatni.

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

Budapest, 2021

Korsós Krisztián



### 3. Irodalmi összefoglaló

#### 3.1 A felületkezelések jelentősége és csoportosítása

A felületkezelések elméleti hátterének és az alkalmazott technológiák ismerete nagy jelentőséggel bír már önmagában is, viszont a technológiák alkalmazásának előnyei egy teljesen új szintre emelik a felületkezelési eljárásokat. A felületkezelés fontosságát a következő példákon szemléltetem. A fejlett ipari országok anyagvesztésének jelentős részét a mai napig az anyagok tönkremeneteléből és elhasználódásából származik. Érthető tehát, hogy a gazdasági versenyképesség és fejlődés szempontjából kiaknázható lehetőségeket rejt az, ha jobban megismerjük az anyagok kopási, fáradási és korróziós mechanizmusait és a felületet módosítva, olyan anyagokat hozunk létre, amelyek hatékonyabban állnak ellent ezen jelenségekkel szemben. A korábban említett célok mellett képesek vagyunk olyan járulékos, de hasznos tulajdonságokat is előállítani, mint a kedvezőbb tribológiai tulajdonságok, a kisebb zajterhelés és kisebb energiafelhasználás. A felületkezeléseknek így három főbb célja lehet (Cserjésné Sutyák et al., 2015):

- Ugyanazon tulajdonságok biztosítása csökkentett költségek mellett. Felületi szilárdság növelésével elért anyagcsökkentés, olcsóbb vagy kevesebb ötvözőanyag alkalmazása ily módon gyártási költségek csökkentése. Egy gyakorlati példával élve: bizonyos esetekben, a gépalkatrész terhelési módjától függően a növelt szilárdságra nem a teljes keresztmetszetben van szükség, hanem csak a kritikusnak tekinthető szelvényben. Forgó-hajlító igénybevétel esetén, a tengely a felületén éri el a maximális nyomó- illetve húzófeszültségeket. Amennyiben feltételezzük, hogy a feszültség lineárisan változik a keresztmetszet függvényében, a magban ébredő erő zérus. Könnyen belátható így, hogy egy ilyen mérnöki alkalmazás esetén megfelelő lehet, egy drágább, nagyszilárdságú tengelyt kiváltani, egy egyébként rosszabb szilárdsági tulajdonságú, de felületkezelés révén a felületen javított tulajdonságokkal bíró tengellyel.
- Ugyanazon tulajdonságok biztosítása hosszabb élettartam mellett. Korrózióállóság növelése, kopásállóság növelése továbbá a kifáradással szembeni ellenállás növelése. A felület megfelelő tulajdonságokkal való ellátásával elkerülhetjük a gépalkatrész idő előtti tönkremenetelét, vagyis a gép költséghatékonyabban üzemeltethető hiszen adott alkatrészekkel hosszabb ideig és hatékonyabban képes ellátni feladatát.
- Új, speciális tulajdonságok biztosítása a már meglévőkhöz társítva vagy azokat módosítva. Ide tartoznak az optikai tulajdonságok módosításai, dekoratív tulajdonságok biztosítása, fizikai tulajdonságok módosítása.

Habár a mérnöki gyakorlatban a felsorolt három pont közül az első kettő érdemel kiemelt figyelmet, de a fejlődő versenypiacon a termékek esztétikai tulajdonságai sem elhanyagolhatók. A felületet módosító eljárások csoportosítása több szempont alapján lehetséges (1. ábra). Elsősorban megkülönböztethetünk eljárásokat aszerint, hogy a felületi réteget módosítjuk-e vagy új, az alapanyagtól eltérő anyagi minőségű réteget viszünk-e fel az alap felületre. Továbbá csoportosíthatunk aszerint is, hogy az eljárás során a legfelső réteg csak anyagszerkezetileg módosul, vagy az eljárás során ötvözők segítségével megváltoztatjuk-e az anyagfelület kémiai összetételét. Hagyományosan a felületmódosító eljárásokat hőhatás révén valósítjuk meg, így a hőkezelés tudományába tartoznak.



1. ábra: A felületkezelő eljárások osztályozása (Cserjésné Sutyák, 2015)

A gyakorlatban gyakran alkalmazzák a felületmódosító eljárások kombinációját, a duplex felületkezelési eljárásokat. Ezek olyan eljárások, amelyek egymást követő két, vagy több felületmódosítás kombinálásával olyan összetett tulajdonságú kompozitokat képeznek a felszínen, amit egyik korábbi eljárás sem lenne képes önmagában biztosítani. A duplex eljárásokat további két csoportba lehet sorolni (Kocsisné Dr. Baán et al., 2013):

- „Kiegészítő” jellegű technológiák, ahol a két eljárás kiegészíti egymást és kombinált hatásuk a két alaptchnológia tulajdonságainak együtteseként jön létre. Ebbe a csoportba tartozik az előzetesen nitridált, majd PVD eljárással felvitt keramikus bevonattal rendelkező fém.
- „Érvényesülést elősegítő” jellegű technológiáknak tartjuk azokat az eljárásokat, ahol az egyik technológia célja, hogy minél jobban elősegítse a másik technológia

tulajdonságainak érvényesülését. Példa lehet erre a csoportra, a felszórással létrehozott réteg elektronsugaras átolvasztása.

Fontos viszont kiemelni, hogy a duplex kezelésben alkalmazott eljárások hatása sosem összeadódik, így szükséges az eljárások hatásmechanizmusának megértése, hogy a kombinált eljárások között megfelelő szinergia alakulhasson ki.

### 3.2 Termokémiai eljárások

Acélok tulajdonságai függenek a kémiai összetételtől, a fém szövetszerkezetének tulajdonságaitól és a maradó feszültségek nagysága és eloszlásának jellegétől. Ezen tényezők megváltoztatásával változtathatók az anyagi tulajdonságok is. Nem elhanyagolható viszont, hogy ezen tényezők egymással összefüggésben állnak. A szövetszerkezet hatással van a feszültségi állapotokra, a feszültségi állapot befolyásolja az anyagszerkezeti folyamatokat. Egy gyakorlati példával élve: a nyomófeszültségek nehezítik, a húzók elősegítik az ausztenites szerkezet kialakulását. Az elvárások a mérnöki szerkezettel szemben viszont sokszor komplexebbek és nehezen kialakíthatók. Egyes esetekben egymásnak ellentmondó tulajdonságokra van szükség, mint például egy olyan szerkezet, ahol a felületnek kemény és kopásállónak kell lennie, de a magnak szívósnak. Ilyen esetekben egy keresztmetszetben heterogén szerkezetet kell előállítani, erre két lehetőség van: a felületi réteg szövetszerkezetének változtatása vagy a kémiai összetételének módosítása. Az utóbbi eljárást nevezzük termokémiai vagy termodiffúziós kezeléseknek. (Németh et al., 1983). Végbemenő fizikai folyamatok alapján a csoportosításuk a következők:

- Adszorpciót követő diffúziós folyamatok, majd az ötvözők koncentrációjának növekedése 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 kiválósos keményedés. Jellemző példa az eljárásra a nitridálás.

A különböző eljárások mérvadó különbségei az árak, a kialakult réteg-szerkezet és ezek megfelelő tulajdonságai, valamint a környezetre gyakorolt akár káros hatásuk. Természetesen a legtöbb eljárásnak a mai napig megvan a helye. A folyadék közegű (sófürdős) eljárások nehezen szabályozhatók és erős környezetszennyező hatásuk van, viszont rendkívül hatékonyak nagy-szeriás gyártásoknál. A gázközegű eljárások ellenben jól szabályozhatók, alacsony szennyező hatásuk van, jól automatizálhatók. Ezen előnyök tekintetében és a tény, hogy tovább fejleszthetők vákuum és plazma technológiákkal, a gázközegű eljárás változatok képzik a jövő perspektívait (Cserjésné Sutyák et al., 2015).

### 3.3 A termokémiai eljárások mechanizmusa

A termokémiai felületkezelés a következők lépésekre bontható:

- A felületen kialakul egy gáz-fém réteg.
- A határréteg disszociál és egy atomos állapotú ötvöző keletkezik.
- Az ötvözőelem adszorbeálódik a felületen.
- A koncentrációkülönbség miatt az ötvöző a mag felé diffundál.

A termokémiai folyamatok remekül szemléltethetők a nitridálás gyakorlati menetével: A hőmérséklet növelésével a megfelelő szövetszerkezetű acél nitrogén oldó képessége növekszik. Ha emellett egy nitrogénben dús közeget biztosítunk a fém környezetében, amelynek biztosított a vegyi kapcsolatba az acéllal, valamint úgy irányítjuk a kölcsönhatást, hogy a környezetből a szilárd fázis felé anyagáramlás kezdődjön, a felület nitrogéntartalmában növekedést fogunk tapasztalni. Ez maga a nitridálás technológiája (Réti et al, 1983).

A nitridálás technológiai lépéseit követve a folyamatot egyszerűen szemléltethetjük: A nitridáló közeget jellemzi az egyfajta potenciál, ami az az egyensúlyi nitrogén koncentráció, amellyel a jellemzett közeg az adott hőmérsékleten termokémiai egyensúlyban van. A közeg potenciáljának befolyásolásával képesek vagyunk felborítani ezt az egyensúlyt és megindítani egy olyan folyamatot, amely révén nitrogént juttathatunk a felszínbe. Tapasztalati tény viszont, hogy ez sokszor nem a vártak szerint megy. Előfordulhat, hogy a felület nitrogén potenciálja alacsonyabb a gázfázis potenciáljánál, mégsem megy végbe a kívánt folyamat. Ennek oka többek között, hogy a felületen végbemenő vegyületi reakciók lassúak. Ezen reakciók kinetikáját az adszorpció befolyásolja (Arzamoscov, 1979)

Definiálnunk kell egyfajta nitrogén leadó képességet, ami a közeg és a felület közötti anyagátadási sebesség. Az a nitrogén mennyiség, tömegegységben mérve, amely valamely nitrodáló gáz térfogat egységéből az acél felületének átadható. Végül értelmeznünk kell a felületi koncentráció fogalmát is. Ezt segítheti, ha a közeg és a szilárd fázis között egy új, vegyületi fázist értelmezzünk. A vegyületfázis atomos vastagságú réteg, aminél az atomrácsra idegen, sajátjától különböző atomok ülnek ki. Ha ezeken az idegen atomok rendezetlenül oszlanak el akkor azt mondhatjuk, hogy az idegen atomok oldva vannak az adszorbeált rétegben. Az adszorbeált réteg kémiai összetétele mennyiségileg és minőségileg eltér a szomszédos fázisoktól. (Kidin et al., 1977)

Ezen rétegen át megvalósult anyagátadás a következőképpen történik: a felületbe ütköző molekulák nagy része rugalmasan visszapattan, bizonyos valószínűséggel viszont az adszorbeált rétegben oldott atommá válik. Ugyan így arra is van lehetőség, hogy az adszorbeált rétegen belüli ütközések miatt egy-egy atom visszatérjen a közegbe molekulaként. Ily módon egy lokális egyensúly keletkezik a felület és a gáz fázis között. Ugyanannyi atomot

vesz fel, amennyit lead, koncentrációja nem növekszik, így az elem mélyebb rétegekbe se tud diffundálni. A vegyületi fázis természetesen nem csak a közeggel, hanem a szilárd fázissal is kölcsönhatásban van. Egy bizonyos hőkezelési idő után, az acél nitrogén felvevő sebességét a diffúzió sebessége szabja meg. A diffúciónak továbbá szerepe van a hőkezelés végére kialakuló nitrogén eloszlásban, amely a további hőkezelési ciklusokban a keménység kialakulása szempontjából fontos tényező. A diffúzió folyamatát Fick 1. törvénye írja le (Guy, 1978):

$$j_x = -D * \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Ahol:

- $j_x$  az egységnyi felületen átáramló anyagmennyiség, másszóval a diffúzió intenzitása
- $D$  a diffúziós együttható
- $\frac{\partial c}{\partial x}$  a koncentráció gradiens

Tekintettel arra, hogy a diffúziós folyamat maga a koncentrációt is befolyásolja így a diffúzió maga egy időben változó intenzitású folyamat. Ezt Fick 2. törvénye veszi figyelembe:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D * \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \quad (2)$$

Ahol:

- $\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x$  a koncentráció időbeli megváltozása, adott helyen
- $D$  a diffúziós együttható
- $\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t$  a koncentrációs gradiens hely szerinti megváltozása, adott időben.

A két törvényben használatos diffúziós tényező függ a hőmérséklettől, ötvözőelemektől, kristály hibáktól és nyomástól. A tényező hőmérsékletfüggését a következő egyenlettel határozhatjuk meg:

$$D = D_0 * e^{\frac{Q}{RT}} \quad (3)$$

Ahol:

- $D_0$  az anyagtól és a diffúzió típusától függő állandó
- $Q$  az aktiválási energia
- $R$  az egyetemes gázállandó
- $T$  az abszolút hőmérséklet

Az anyagátadást tehát a következőképpen lehet összegezni: A fázishatáron kialakul az adszorpciós réteg, ami rövid idő alatt egyensúlyba kerül a mind a közeg, mind a szilárd fázis pillanatnyi összetételével. Ekkor a gáz fázisból a nitrogén anyagáram éppen akkora, mint a test belseje felé irányuló diffúziós áram (Minkevics et al., 1979).

### 3.4 A nitridálás

#### 3.4.1 A nitridálás alapjai

A nitridálás a termokémiai eljárások csoportjába tartozó felületkezelő eljárás. Az eljárás alapja a nitrogén vas iránti, nagy hőmérsékleten való affinitásán alapszik. A nitrogén intersztíciósan oldódik az acél szilárd oldataiban. Növelt hőmérsékleten a vasatomok termikus rezgőmozgást végeznek és mivel a nitrogén atomok átmérője kellően kicsik ahhoz, hogy a vas rácsába diffundáljanak, így lehetségessé válik emelt hőmérséklet mellett a nitrogén diffúziója. Végül a nitrogén az acélban található vassal és egyéb ötvözőkkel nitrideket képez. Az így kialakult nitridek keménysége igen nagy. A nitridált kéreg keménysége akár 1000 HV-t meghaladó is lehet. A kialakult felület kopásállóbb, korrózióval szemben ellenállóbb és a kifáradással szembeni ellenállása is kedvezőbb lesz az eredeti felülethez képest (Lizák et al., 1983). A nitridálásra szánt acél alapvetően Ac1 hőmérséklet alá hevített lágyított, illetve normalizált acél. Szövetszerkezete ferrit és perlit fázisokból áll. Így hát az elsősorban nitridálásra használatos acél ferrit szilárd oldat és karbid fázisokból áll. A leggyakrabban nitridált acélok a következők (Cserjésné Sutyák et al., 2015):

- Nitridálható, illetve nitridálásra kifejlesztett acélok.
- Szerszámacélok, gyakorlati alkalmazásuk során fellépő igénybevételeik miatt itt kiemelő a gyorsacélok csoportja.
- Gyengén és közepesen ötvözött alumínium és krómtartalmú acélok.

A téma aktualizálása érdekében érdemes megemlíteni néhány, a gyakorlatban elterjedtebben alkalmazott felületmódosító technológiát (Cserjésné Sutyák et al., 2015): Az indukciós edzés során martenzites szövetszerkezetet alakítunk ki oly módon, hogy nagyfrekvenciás változó áramú tekercset használva, az alkatrész felületi rétegét az ausztenesítési hőmérsékletre hevítjük, majd vízszugár segítségével eddük. Az így kialakított heterogén szövetszerkezet felületében nagy keménységű martenzites szerkezet alakul ki. A korábban is említett cementálási eljárás során a felület karbonban telítődik. A felület ausztenesített az oldhatóság és a diffúziós sebesség növelése érdekében. A növelt karbontartalmú réteget ezt követően edzeni kell. Az olajban vagy vízben történő gyors hűtés során martenzites szövetszerkezet alakul ki. Végül megeresztéssel csökkentik a kéreg ridegségét, megőrizve annak nagy keménységét. A nitridálást ferrites szövetszerkezetű acéloknál elterjedten alkalmazott. A kezelés során a

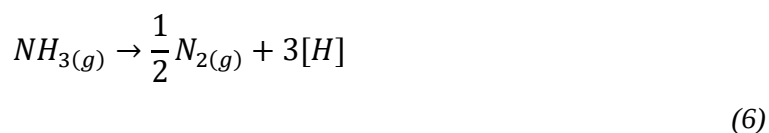
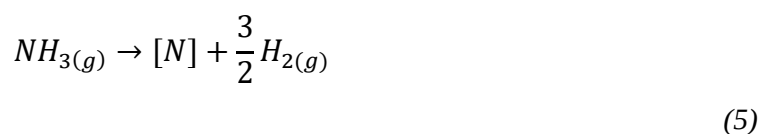
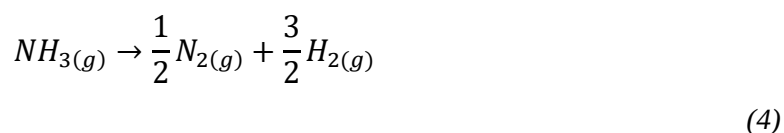
felületi réteget megfelelő hőmérsékleten és atmoszférával nitrogénben dúsítják. A felületen egy vékony vegyületi réteg jön létre, alatta pedig egy nitrogénben gazdag diffúziós zóna. A két réteg együttesen olyan felületi tulajdonságokkal ruházza fel a fémeket, amelyeket az eredeti anyag nem birtokol, így lehetővé téve annak széleskörű felhasználását. A fentebb említett három eljárás elsősorban az autóiparban használatos. Ezen iparágon belül, napjainkban igen kutatott kérdés, hogy miként lenne képes a cementálást és az indukciós edzést leváltani az alacsony hőmérsékletű nitridálás, ami nem csak kisebb torzulással és jelentősen kedvezőbb tribológiai tulajdonságokkal ruházza fel a terméket, de jelentősen kisebb anyag- és energia költséggel is jár. Így hát a nitridálás maga, bizonyos iparágakon belül a felületkezelési eljárás között is kiemelt figyelmet élvez.

### 3.4.2 A nitridálás eljárás változatai

A nitridálásnak három technológiai változatát alkalmazzák. A gáznitridálást, a sófürdős eljárást és a legújabb eljárás, a plazmanitridálást. Valamennyi eljárás nagymértékben eltér társaitól mind hatékonyságban, irányíthatóságban, előnyök és hátrányok tekintetében, de akár környezetkímélési szempontokból is. Ma már nem minden eljárás széleskörben elterjedt lévén az új technológiák elsősorban a régiók súlyos hibáit kiküszöbölendő jöttek létre, mégis a mai napig minden eljárásnak megvan a maga tere vagy alkalmazási köre.

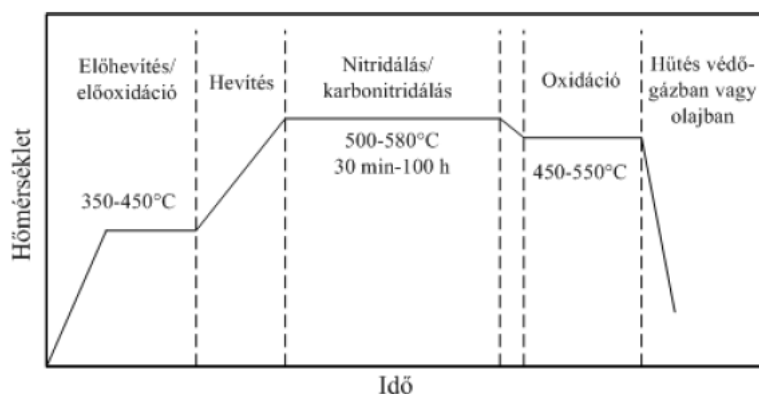
#### A gázközegű eljárás

A gáznitridálás 1927-ben lett kifejlesztve, Fry által. Napjainkban is ez az eljárás számít a legelterjedtebben alkalmazottnak. Jellemző hőmérséklet-tartománya 500 és 570 °C között van. Az eljárás során az alkatrészt egy kemencébe helyezik, amelyből nitrogén gázzal való öblítés során eltávolítják a levegőt. Ennek oka, hogy az ezt követező felfűtés során az alkatrész oxidációjának lehetőségét kizárják (Cross, 1978). A nitridálást végző nitrogén gáz forrása az ammóniagáz, amit már felfűtött kemencébe juttatnak, ahol az a fémfelületen katalitikusan aktiválódik és nitrogénre, valamint hidrogénre bomlik. Az ammónia bomlását a következő reakciós egyenletek írják le, ahol érdemes kiemelni, hogy a harmadik (3) reakció elenyésző arányban valósul meg (Bell, 1992):



A második (2) egyenletben leírt folyamat fontosabb (Pye, 2003), mivel az az atomos nitrogén felületbe jutását és oldódását eredményezi a következő folyamat alapján: A gáz termodinamikailag instabil állapotba kerül és disszociál. A képződő atomos nitrogén egy része megkötődik a felületen, majd molekulává alakul. A megkötött nitrogén a felületbe diffundál és reakcióba lép a nitrogénre nagy affinitású elemekkel, ily módon nitrideket képezve (Abdul-Hassein, 1984). A folyamat fenntartásához folyamatos gázáram szükséges, hogy fenn tudjuk tartani az állandó ammónia arányt. Amennyiben nem biztosítjuk ezt az arányt a felületen könnyen egy semleges zóna, úgynevezett „dead zone” alakul ki (Cross, 1978). A technológiára jellemző lépések a következők (2. ábra) (Linde, 2010):

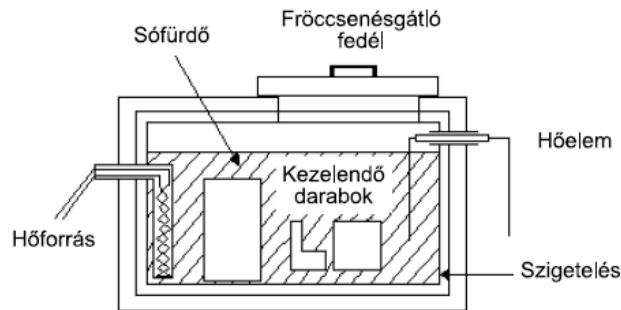
- 350-450 °C-on előoxidáció, 30-60 percig. Az előoxidáció miatt a felületen oxigén tapad meg a megkönnyíti, valamint felgyorsítja a nitrogén felvételét, így a vegyületi réteg képződését. Továbbá a felületen maradt szennyeződések oxidálódnak, majd elgőzölögnek, így tisztító hatással is rendelkezik. Ezt követően hevítés.
- A hevítés befejeztével 500-580 °C-ot elérve nitridálás, 30 perc és 100 óra közötti időtartammal. Az eljárás előtt végzik a kemence öblítését, hogy eltávolítsák a térben lévő levegőt. Ennek a további oxidáció elkerülésén kívüli oka az, hogy az oxigén és az ammónia bizonyos arányú keveréke robbanóelegy.
- Hűlést eszközölve 450-550 °C-ot elérve utóoxidáció. Fontos kiemelni, hogy nem minden esetben eszközölik ezt a lépést. Csak amennyiben az utóoxidáció hozzájárul a kívánt felületi tulajdonságokhoz.
- Gyors hűtés védőgáz vagy olaj közegeben. A védőgázos közeg jellemzően nitrogén-gáz, ami megakadályozza a felület elszíneződését. Az olajhűtés alkalmazásának oka jellemzően felület edzés és a nem kívánatos kiválások megakadályozása. A nitridált darabok 200 °C-ra való hűtése után akár a levegőn is hűthetjük őket, viszont ebben az esetben fennáll a veszélye az egyébként matt szürke nitridált felület elszíneződésének.



2. ábra: A gázközegű nitridálás technológiai lépései (Linde, 2010)

### A sófürdős eljárás

Az eljárást nem sokkal a gáznitridálás után, az 1930-as években Komarnitsky fejlesztette ki (Abdul-Hassein, 1984). Egy tipikus sófürdős nitridáló berendezés felépítését tekintve merőben eltér egy gázközegű eljárást végző géptől (3. ábra).



3. ábra: A sófürdős kemence sematikus ábrája (Hubbard, 2007)

Az eljárás fontos tulajdonsága, hogy az előkészítési idő igen hosszú, így csak folyamatos üzem mellett gazdaságos. Továbbá megemlítendő, hogy az előzőekben taglalt eljárással szemben, a sófürdős nitridálásnak igen magas a környezetszennyező hatása is. Az eljárás a következő lépésekkel írható le (ASM, 2013):

- A fürdő hevítése: a lépés során az egyébként nagy cianid-tartalmú fürdőt oxidálják, így növelve a cianát-tartalmat.
- A fürdő öregítése: a fürdőt 10-12 óráig hőn tartják, hogy elérjék a kedvező és stabil cianát, valamint cianid tartalmat.
- Nitridálás: a nitridálást jellemző paramétereket a kívánt rétegmélység határozza meg.
- Utóoxidáció: az eljárás ezen része opcionális. 300 °C körül általában 15 percig tart.
- Gyors hűtés: az alkatrészt vízben, nitrogén gázban vagy vákuumban hűtik. Bizonyos esetekben a megszokottnál gyorsabb hűtést is alkalmaznak, amely során elkerülhető az alkatrész denitridálódása és elkerülhető a nitrid-tűk kialakulása.
- A felület tisztítása: sómaradványok eltávolítása, fürdőben való kezeléssel.
- Polírozás: kisebb sómaradványok és a felület porózus rétegének leválasztása.
- Második utóoxidálás: oxidáló közegben végezve.

Az eljárás végeztével a sófürdő karbantartása szükséges. Ennek kihagyása esetén az eljárás reprodukálhatósága sérül. Az eljárás előtt a nitridálni kívánt alkatrészeket alaposan meg kell tisztítani mindenféle szennyeződéstől és oxidtól, továbbá 300-350 °C-on elő kell hevíteni, hogy mindennemű nedvesség eltávolítva legyen (Winter et al., 2015). Az eljárás végeredményét nagymértékben befolyásolja a nitridálandó acél ötvözettsége. A nitrid képzőkkel ötvözött acél keménysége nagyobb az eljárás végeztével, viszont a rétegmélység csökken az ötvözők diffúziót akadályozó hatása miatt. Az eljárás nem megfelelő olyan esetben, amikor

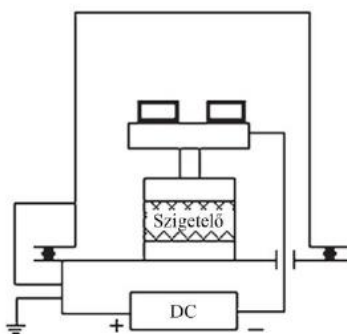
nagy rétegmélységre törekszünk. Ebből fakadóan az eljárást jellemzően kisebb méretű alkatrészeken alkalmazzák. Megjegyzendő az is, hogy a folyadék nagy nitrogén átadó képessége miatt a nitridált felület erősen porózus lesz (ASM, 2015).

Összegezve az eljárás előnyei (Pye, 2003): Az eljárás energia-kihasználás szempontjából rendkívül jó hatásfokkal rendelkezik. Egyszerűen indítható és leállítható a folyamat. Gyorsabb és termelékenyebb, mint a gázközegben végzett eljárás. Homogén réteg akár az éleknél is és nagyobb keménység alakítható ki. Rugalmas az eljárás. Különböző rétegvastagságok is kialakíthatók egy kezelés során.

Ugyanakkor az eljárás egyértelmű hátrányokkal is rendelkezik, mint például a tény, hogy az eljárás nagyon pontos felügyeletet és szabályozást igényel, valamint a hagyományos sófürdők erős környezetszennyező hatása (ASM, 2015).

#### **A plazmanitridálás:**

Az eljárás kifejlesztéséhez nagyban hozzájárult az elektronika rohamos fejlődése, ami lehetővé tette a technológiák elektronikai úton végzett folyamatos szabályozását és ellenőrzését. Az eljárás során egy nitrogén és hidrogén gázt tartalmazó atmoszférába helyezünk el egy testet egy tartályban, amiben nagyon kis nyomás (1-10 torr) uralkodik (Abdul-Hassein, 1984), habár üreges darabok esetén az alkalmazott nyomás ennél is kisebb lehet, annak érdekében, hogy a plazma jobban kövesse a darab geometriáját. A munkadarab, mint anód és a tartály fala, mint katód funkcionál (4. ábra), a kettő közé 100-1000 V közötti feszültséget kapcsolunk (Abdul-Hassein, 1984). A kis nyomás és feszültség hatására a gáz ionizálódik és vezetővé válik. Az így keletkezett pozitív töltésű ionok (nitrogén ionok) a katód (munkadarab) felé gyorsulnak majd becsapódnak. Az ionok felületnek ütközve melegítik azt egészen a diffúziós hőmérséklet (kb. 500 °C) eléréséig, így nincs szükség külső hőforrásra. A becsapódás után az ionok abszorbeálódnak és kialakítják a nitridált kérget. (Dearnley et al., 1993)



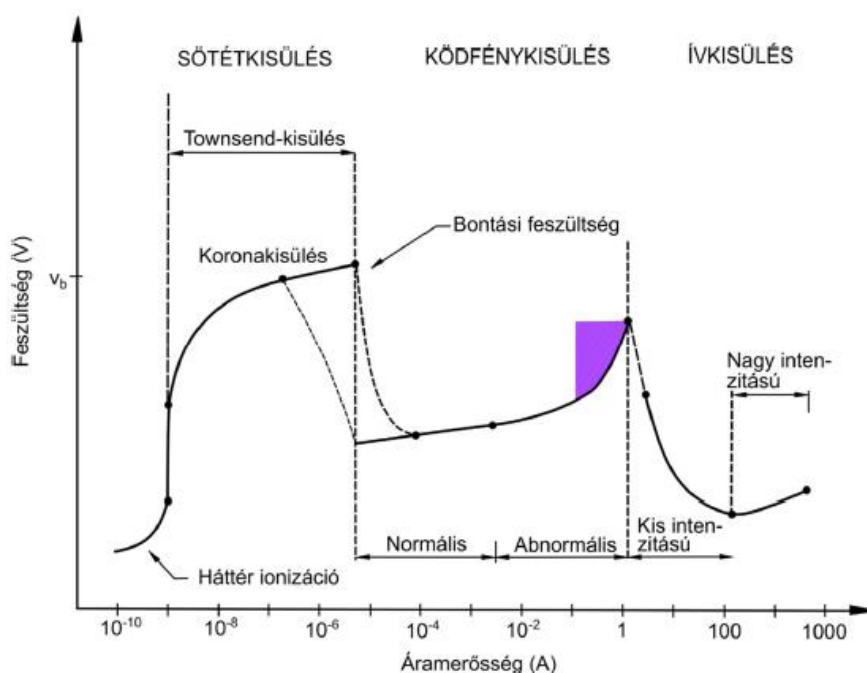
4. ábra: A plazmanitridálás elrendezésének vázlata (Zhao et al., 2006)

A plazmanitridáló egység részei a következők: vákuumkamra, energiaforrás, szabályzó és vezérlő rendszer, vákuumrendszer. Ezeken kívül különböző kiszolgáló részek is megtalálhatók egy tipikus egységen. Az eljárás során a darab hőmérséklete pontosan szabályozható

az elektromos kisülési körülményekkel. Ezen technológia ideje lényegesen rövidebb, mint a gáznitridálásoké és a kialakított réteg kevésbé törékeny. Az elektronikai vezérlésnek köszönhetően paraméterek könnyebben és precízebben vezérelhetők (Cross, 1978). A plazmanitridálás végeredményét a következő paraméterek módosítják (ASM vol 4., 1991):

- hagyományos tényezők (hőmérséklet, idő és a gázösszetétel)
- technológia specifikus tényezők (feszültség és nyomás).

A plazmanitridálás számtalan előnnyel rendelkezik, mint például az eljárás megbízhatósága, környezetkímélő hatása, gazdaságossága, rövid eljárás ideje, rugalmas alkalmazási lehetőségei, a darabok minimális vetemedése és a kialakítandó réteg jó szabályozhatósága. Ezen túlmenően további előnye, hogy a porlasztóhatásnak köszönhetően a nitridálandó darabok méretváltozása igen csekély (Dearnley et al., 1993). Az alkalmazott technológia feldolgozásához érdemes a következő ábrát vizsgálni. Az 5. ábrán látható diagram kapcsolatot állít az alkalmazott feszültség, a darabon fellépő áramsűrűség és az ez által kiváltott jelenségek között (Kovács, 2019.):



5. ábra: A villamos kisülések feszültség-áramerősség diagramja. A lila színnel jelölt terület jelzi a nitridáláshoz alkalmas feszültség-áramerősség értékeket (Kovács, 2019.)

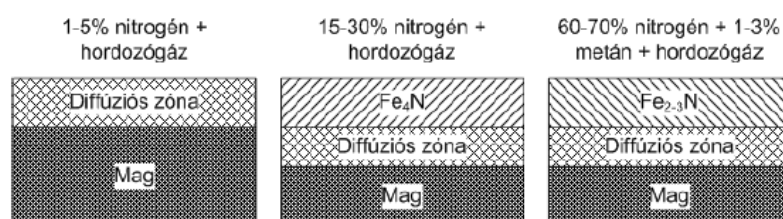
A görbén látható tartományok és mechanizmusuk a következők (Kovács, 2019.):

- Instabil terület: amikor feszültséget kapcsolunk a gáztérre, akkor a térben lévő elektronok olyan szintre töltődnek, hogy elektromos gyújtás keletkezzen a gázban. A két pólus között elhelyezkedő közeg olyan mértékben töltődik fel, hogy szikra keletkezik. Ezt a területet a nem fenntartott területnek is nevezzük. Amennyiben növeljük ezt a feszültséget átlépünk a következő fázisba.

- Towsend kisülés: ezen a területen a kisülés önfenntartóvá válik, ugyanis ebben a szakaszban annyi elektron aktiválható a további gáz ionizációhoz, amely láncreakcióhoz hasonló módon állandósítja a további ionizációt.
- Korona: ebben az átmeneti régióban az áramot korlátozó ellenállás lecsökken, így növekszik az áramsűrűség. Ebből következően az anód és katód közötti feszültség lecsökken. Ezen szakaszban instabil a folyamat.
- Normális alatti fénykisülés: ebben a régióban elkezdődik a fénykisülés és a kisülés zavarossá válik.
- Normális fénykisülés: ebben a szakaszban a fénykisülés az egész darabon jelentkezik és vastagságát a vákuum nyomása és a feszültség határozza meg.
- Abnormális fénykisülés. Mikor elérjük ezt a fázis a kisülés már láthatóan az egész darabot lefedi, követve a geometriát. Ez az állapot ideális a plazmanitridáláshoz.
- Ívkisülés tartomány: amikor elérjük ezt a tartományt a feszültség visszaesik és az áramsűrűség emelkedik. Az energiasűrűség növekedésével a darab felületén a hőmérséklet is növekszik, ami akár metallurgiai problémákat is okozhat a felületkezelés során. Az energiasűrűség még további növekedésével ívképződés megy végbe, ami egy, a kemencén kívül is jól érzékelhető villámlásszerű jelenség.

Az eljárás során munkadarabot a kemencébe helyezik, majd a munkatérben kialakítják a vákuumot. Szükség esetén a kemence belső terét többször átöblítik, hogy a kamra belső terében ne maradjon vissza levegő, ami a próbatest oxidációjához vezetne. A munkadarabot a negatív túlfeszültségre kapcsolják, míg a kamra a pozitív túlfeszültségen van. A kamra fala és a próbatest között fellépő potenciál különbség erős elektromos mezőt generál, ami ionizálja a kamrában lévő közeget. A kamrába ekkor már általában nitrogén és hidrogén alkotta atmoszférát vezetnek be állandó áramlással. Az ionizált gáz pozitívan töltött részecskéi a munkadarab felé gyorsulnak az elektromos térben és annak felületét bombázzák. Ezt a jelenséget porlasztásnak hívják, és a jelenség során a próbatest felülete az ütközések miatt felhevül és tisztul is egyben. A porlasztás tisztító hatása növeli a felület aktivitását a hevítő hatás pedig akár segédhűtés mellett biztosítja, hogy a munkadarab a nitridálás hőmérsékletén maradjon. A nitridáláshoz használt nitrogén gáz az alkatrész közelében, pozitív töltésű nitrogén ion formájában ionos kötést alakít ki a fém felülettel, vas-nitrideket alkotva. A nitrogén ionok ezután visszatérnek atomos állapotba, így generálva az eljárásra jellemző lilás színű fényjelenséget. Ezt a jelenséget plazma köpenynek is hívják és indikálja a nitridálás jóságát. Amennyiben a próbatesten lokális hevülés jelentkezik, a réteg színe fehéressé válik. Ennek oka lehet az eljáráshoz használt túl nagy áramerősség. A plazma köpeny színe

indikálhatja az atmoszféra összetételét is: rózsaszínes köpeny esetén túl sok hidrogén és kékes köpeny esetén túl sok nitrogént használunk az eljárás során. A plazmanitridálással kialakítható réteg jelentősen vékonyabb, mint a gáznitridálásokra jellemző rétegvastagság, viszont más technológia változatokkal ellentétben itt a nitrogén gáz mennyiségének szabályozásával pontosan beállítható, hogy az egyfázisú réteg  $\varepsilon$ - vagy  $\gamma'$ -fázisú legyen-e, sőt akár teljesen meg is lehet akadályozni a vegyületi réteg kialakulását (6. ábra). Az egyfázisú réteg előnyös lehet bizonyos szempontokból, ugyanis a kétfázisú réteg porózus jellegű és esetenként gyenge az adhézió a két réteg között, valamint a két réteg más hőtágulási tényezővel rendelkezik, ami nagy hőmérsékletű alkalmazásnál a felület károsodásához vezethet (Cross, 1978).



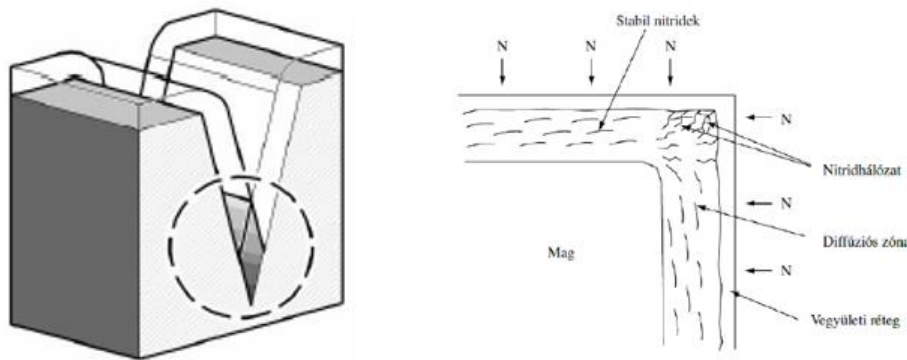
6. ábra: Lehetséges rétegkialakítások a gáz függvényében (Cross, 1978)

A plazmanitridálás során azonban számos probléma is jelentkezik:

- Üregkátód hatás: a jelensége oka lehet az alkatrész bonyolult geometriája, bemetszések és furatok. Ilyen geometriájuk testeknél fennáll a veszélye, hogy a bonyolultabb alak megakadályozza a gázmozgást, illetve amennyiben a katódos tartományának mérete legalább akkora, mint a katódként szolgáló próbatest két felületének távolsága, abban az esetben a bezáródott gáz ellenőrizhetetlenül túlhevül (7. ábra). A jelenséget befolyásolja mind a furat mérete, a nyomás és a plazmaáramsűrűség. Gyakorlati tapasztalatok alapján az üregkátód hatás elkerülhető amennyiben limitáljuk a nitridálendő test furatainak geometriáját (Ataíde et al. 2003).
- Ívképződés: a jelenség jellemzően nagyobb munkadarabokon jelentkezik. Oka lehet a felületen maradt szerves lerakódás és nem fémes zárvány a munkadarab anyagában. A hibának kiemelt figyelmet kell szentelni, ugyanis olyan helyi felhevülést is okozhat, amely az alkatrész selejtezéséhez, vagy költséges utómunkálatokhoz vezethet. Az ívképződés elkerülhető impulzusos technológiával és különböző érzékelő rendszerekkel akár biztonsági mechanizmusokat is lehet alkalmazni ellene (Pye, 2003).
- Élhatás és sarokhatás: a hiba kiváltó oka az, hogy a geometria mentén nem állandó az áramsűrűség. Így a profilt követve változhat a kialakított réteg vastagsága és tulajdonsága. Az él- és sarokhatást szemmel látható elszíneződésként figyelhetjük meg a darabon. Nagyobb problémát jelenthet az, hogy az élek és sarkok mentén a nitridek

több irányból diffundálhatnak be a felületbe, nitridhálózatokat kialakítva (7. ábra). Az így kialakult él ridegebb lesz a környezeténél és kritikus mechanikus hatás esetén ezek a pontok sérülnek először (Pye, 2003).

- Hőmérséklet szabályozási problémák: a plazmanitridáló kemencében elsősorban a plazmát használják a test melegítésére. A hőmérsékletet elsősorban a kamrában lévő nyomás és a potenciál különbség határozza meg. Az iparban, komplex és változatos geometriájú termékek esetén szinte lehetetlen biztosítani, hogy a hőmérséklet azonos legyen a nitridálandó darab minden pontján. A geometriai szempontból inhomogén töltetek reprodukálható nitridálása több éves ipari tapasztalatot igényel (Pye, 2003).

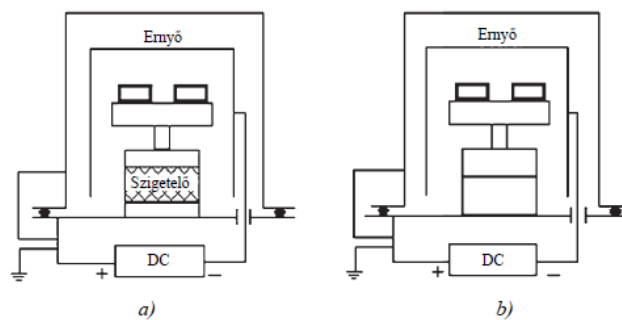


7. ábra: Az üregkatód hatás és a nitridhálózat szemléltetése (Axinte et al., 2015) (Pye, 2003)

### Az aktív ernyős plazma nitridálás

Az aktív ernyős plazmanitridálást a 2000-es évek elején fejlesztették ki, azzal a céllal, hogy kiküszöböljék a hagyományos plazmanitridálás korábban említett nehézségeit. A technológia abban különbözik elődjétől, hogy feszültséget egyáltalán nem, vagy csak részben kapcsolunk a próbatestre, így kisülés azon nem jelentkezik. A katód szerepét ebben az eljárásban egy úgynevezett ernyő veszi fel. A technológiának jelenleg két (8. ábra) változata is ismert (Kovács et al., 2019):

- Az elrendezést úgy alakítjuk ki, hogy a próbatestre nem kapcsolunk feszültséget, így a kisülés az aktív ernyő és a kemence fala között jön létre. Ebben az esetben a munkadarab „lebegő” potenciálon van.
- Kialakíthatjuk úgy is az eljárási elrendezést, hogy a munkadarabra egyfajta másodlagos, másik nevén BIAS feszültséget kapcsolunk. A másodlagos feszültség értékét az ernyő és kemence fala között fellépő feszültség határozza meg. Szerepe lehet a munkadarab gyorsabb hevítése, valamint a kisülések révén a munkadarabon aktív nitrogén keletkezik, ami növeli az eljárás hatékonyságát.



8. ábra: Az aktív ernyős plazmanitridálás két változata, ahol „a,” a hagyományos plazmanitridálás és „b” az aktív ernyős plazmanitridálás (Zhao et al., 2006)

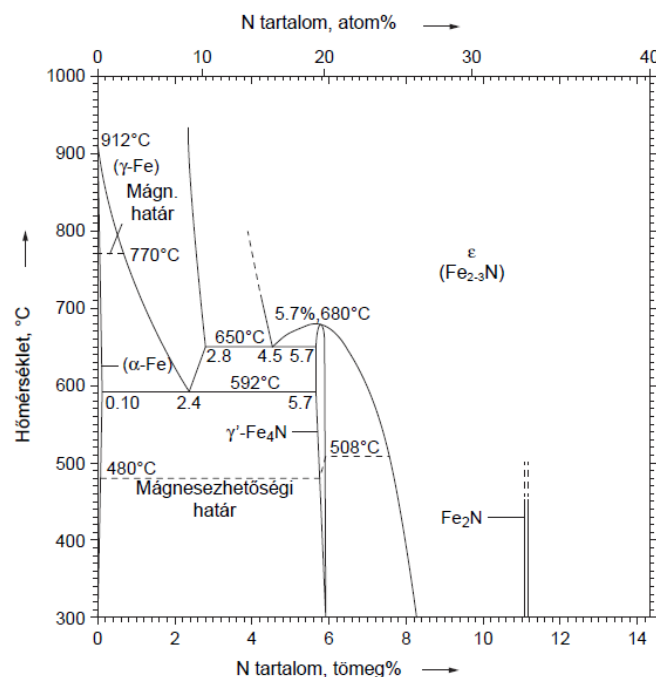
Az aktív ernyős plazmanitridálást számos korábban ismert és új paraméter is befolyásolja, ezek lehetnek a nitridálásra jellemző általános paraméterek, a plazmanitridálásra jellemző paraméterek, és kimondottan az aktív ernyős plazmanitridálásra jellemző paraméterek: hőmérséklet, idő, atmoszféra összetétele, nyomás, feszültség, az ernyő anyaga, a BIAS feszültség mértéke, az ernyős és a felület távolsága, a kemence mérete, az ernyő lyukmérete, és az ernyő formája (Li, 2010) (Gallo-Dong, 2010). A technikának számos előnye van elődjével szemben: Legfontosabb előnye az, hogy mivel a feszültség nem a munkadarabon jön létre, így a kisülések sem azon jelentkeznek, így a próbatesten nem jön létre az élhatás jelensége, így módon egyenletesebb nitridált kéreg alakulhat ki. Továbbá, mivel a próbatest felmelegedést az ernyőn létrejövő üregkátódhatás biztosítja, így a hőmérséklet eloszlás is egyenletesebb lesz a kemencén belül. Ezen felül, mivel a darabra nem feltétlenül szükséges feszültséget kapni, így a technológiával akár nem vezető anyagok, például egyes polimerek is nitridálhatóak. Végezetül, amennyiben a darab nincs másodlagos feszültségre kapcsolva, a katódporlasztás jelensége az ernyőn valósul meg, így enyhülnek a munkadarab felületével szemben választott követelmények és akár szennyezett darabok is nitridálhatóak (Li, 2010) (Gallo-Dong, 2010).

#### 2.4.3 A nitridált kéreg kialakulása, szerkezete és vizsgálata

Az eljárás során a következő fázisok jöhetnek létre (9. ábra) (Cross, 1978):

- $\alpha$ -fázis: más néven nitroferrit, egy intresztíciós szilárd oldat, ahol a nitrogén a térközepes köbös vasrács oktaéderes hézagjait tölti ki.
- $\gamma$ -fázis: más néven nitroausztenit, felületen középpontos köbös rácsú szilárd oldat, ahol a nitrogén molekulák ugyan csak a vasrács oktaéderes hézagaiban találhatóak. Egyensúlyi hűtés mellett, eutektoidos reakció keretein belül nitroferritté és  $\gamma'$ -fázissá bomlik. Az így kialakult fázisok együttes neve a braunit.
- $\alpha'$ -fázis: más néven nitromartenzit, a nitroausztenit fázis gyors hűtésekor keletkezik, szerkezetét tekintve térközepes tetragonális rácsú.

- $\alpha''$ -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.
- $\gamma'$ -fázis: a nitroausztenit egyensúlyi hűtésekor, valamint a nitromartenzit megeresztése során jelentkező lapközepes köbös, rendezett rácsú szilárd oldat.
- $\varepsilon$ -fázis: tömött hexagonális rácsú fázis, mely széles koncentrációközben stabil jelleget mutat, illetve rácsparamétereit is széles tartományon változtatja a nitrogéntartalomtól függően.
- $\zeta$ -fázis: ortorombos rácsú fázis, a nitridálási eljárás szempontjából szerepe elenyésző.



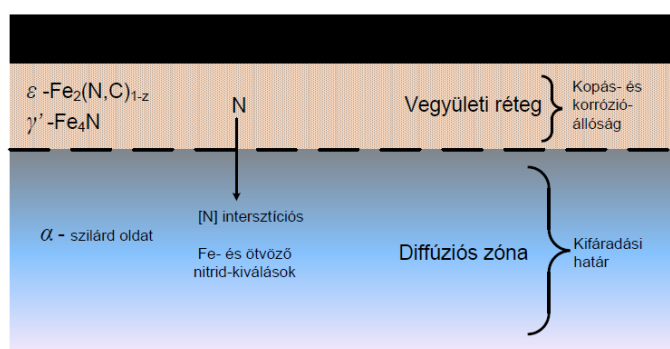
9. ábra: A vas-nitrogén állapotábra (Kovács, 2019)

A nitridálás során zajló folyamat lépései a következők (Cserjésné Sutyák et al, 2015):

- Nitrogénben telítődik a ferrit fázis.
- Megjelenik a  $\gamma'$ -fázis. Ez a fázis Fe<sub>4</sub>N összetételű, rendezett, felületen középpontos vasatomok alkotta kristályrács, aminek a térközepén egy nitrogén atom található.
- Megjelennek az  $\varepsilon$ -fázis csírai. Az fázist Fe<sub>2-3</sub>N alkotja, rendezett, hexagonális rács, melyben a nitrogén atomok a grafit típusú rács oktaéderes hézagjaiban találhatóak.
- Kialakul a többretegű  $\varepsilon - \gamma' - \alpha_N - \alpha$  fázisokból álló egyensúlyi kéreg.
- A hőkezelést követően, a hűtés során túltelítetté válik a szilárd oldat, ami okán a  $\gamma'$ -fázis és a nitridképző ötvözőelemek nitridjeinek kiválását eredményezi.
- Amennyiben az acél ötvözött, a  $\gamma'$ - és az  $\varepsilon$ -fázis vasatomjainak helyére ötvözők kerülhetnek, így módon komplex nitridek és karbonitridek keletkeznek.

A folyamat során látható, hogy az acél ötvözőinek jelentős szerepe van a nitridált kéreg kialakulásában. Az ötvözők hatásairól egy későbbi fejezetben írok részletesebben. A nitridálás során kialakult kéreg mikroszkópon is jól vizsgálható. Két megkülönböztethető réteg alkotja: a vegyületi zóna és a diffúziós zóna (10. ábra).

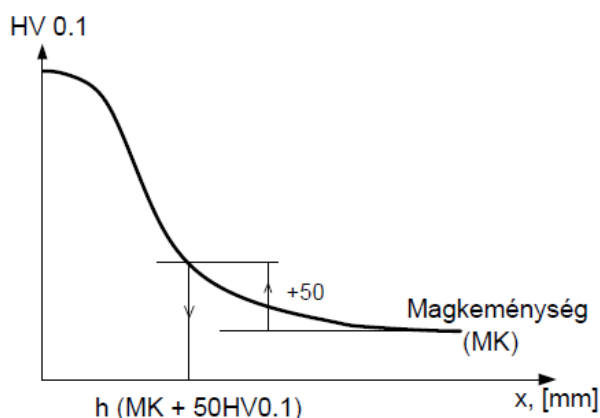
- A vegyületi zónát jellemzően, többé-kevésbé összefüggő nitrid rétegek alkotják. Intermetallikus jellege és felépítésénél fogva gyakorlatilag kerámiának tekinthető, tehát birtokolja a kerámiákra jellemző korrózióállóságot és kiváló tribológiai tulajdonságokat. A vegyületi réteg tulajdonságaira az ötvözők nincsenek hatással, így gyakran ötvözött acéloknál is kialakíthatók a réteg kedvező tulajdonságai. A zónára jellemző keménységi tulajdonságok jól vizsgálhatók a felületen mért, Vickers típusú eljárással, viszont tekintettel a réteg vékonyságára, a vizsgálatból visszkapott eredmények nagy mértékben fognak függeni az alkalmazott terhelő erőtol (Kolozsváry, 2012).
- A diffúziós zónát  $\alpha$ -szilárd oldat, valamint az alapfém és az ötvözőelemek nitridjei alkotják. Milyenségét befolyásolja az alpmátrix tulajdonságai és benne lévő nitridek mennyisége, mérete, minősége, alakja és eloszlása. A réteg tulajdonságait továbbá nagyban befolyásolja az acélban található ötvözők minősége és mennyisége. Az ötvözők jó megválasztásával képesek vagyunk a diffúziós zónában finom eloszlású nitrideket létre hozni, hatásmechanizmusuk a zóna kompozit szerű szerkezetén keresztül érvényesül és jó szilárdsági, valamint keménységi tulajdonságokat biztosít (Kolozsváry, 2012).



10. ábra: A nitridált réteg szerkezete (Cserjésné Sutyák et al, 2015)

A technológia gazdaságossága miatt fontos, hogy olyan típusú réteget hozzunk létre, ami célzottan szükséges az alkatrész igénybevételéhez. Az alkatrészt érő koptatási hatások mértéke határozza meg a kialakítandó vegyületi zóna vastagságát. Egy kellőnél vastagabb vegyületi zóna nem fogja növelni az élettartamot viszont jelentősen drágítja az előállítási költséget. Az alkatrész saját- és maradó feszültségei, tehát kéreg szerkezete, a vegyületi és diffúziós zóna mélysége fogja meghatározni az alkatrész kifáradási határát. Az ideális vegyületi

réteg vastagsága 15-20  $\mu\text{m}$ . Ennél vastagabb vegyületi zóna csökkentheti a kifáradási határt. Amennyiben az alkatrész megengedhető kopása kisebb mint 15-20  $\mu\text{m}$ , az alkatrész vegyületi zónáját célszerű a korábban említett irányértéknél beállítani. Amennyiben a megengedett kopás ennél nagyobb, abban az esetben a kopási és fáradási görbék összevetésével kell meghatározni az ideális vegyületi rétegvastagságot. Amennyiben a felület jellemző igénybevétele koptató hatású, valamint dinamikus terhelés jellegű felületi- és élnyomás, abban az esetben a felület szívóssága is jelentősen növelheti az alkatrész élettartamát a jó keménységi tulajdonságot mellett. Gyorsacélból készült forgácsoló szerszámok nitridálásakor elégséges lehet egy csak diffúziós zónából álló kéreg kialakítása. Egy ilyen felület esetében kisebb lesz a vágóéleken jelentkező súrlódási erő, ezáltal a lokális melegedés is csökkenthető. Továbbá az ily módon nitridált kéreg megakadályozza az egymással érintkező felületeken bekövetkező diffúziót, így csökkentve a diffúziós kopást és vele együtt a szerszám tapadását (Lizák et al., 1983). Könnyű belátni, hogy a nitridáló eljárás egyik legmeghatározóbb tulajdonsága az eljárással kialakított réteg vastagsága, így érdemes ismerni a rétegvastagság meghatározásának módszerét is. Amennyiben ipari körülmények között végezzük a nitridálást, szükséges egy, a termékkel azonos anyagú és anyagminőségű próbatesten is elvégezni a felületkezelést a termék nitridálásával egyidejűleg. Természetesen, ha labori körülmények között, eljárásvizsgálati célokból nitridálunk, értelemszerűen csak egy próbatestet vizsgálunk. A felületkezelés elvégeztével a próbatestet elvágjuk és a felületre merőleges síkban csiszolatot készítünk rajta. Vickers eljárással, 2 N terhelési erővel keménységi vizsgálatokat végzünk a felülettől mért távolság függvényében, egészen addig ameddig az utolsó három mért eredmény értéke meg nem egyezik. Az így kapott utolsó értéket tekintjük a nitridált próbatest magkeménységének (11. ábra) (Shaffer et al., 2003).



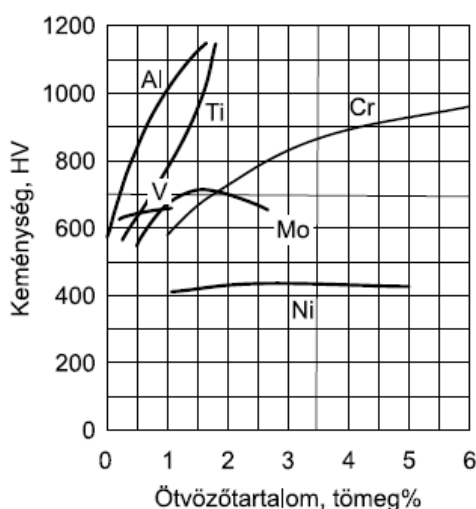
11. ábra: A magkeménység meghatározása (Shaffer et al., 2003)

A „h” -val jelölt rétegvastagságot két módszerrel lehet meghatározni. A rétegvastagságot a magkeménység értékénél 50 HV0.2 keménységgel nagyobb keménységi értékkel

rendelkező ponton jelölhetjük ki vagy a rétegvastagságot a keménységi függvény inflexiós pontján értelmezhetjük.

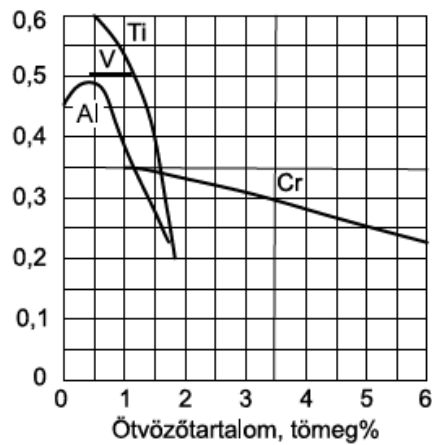
#### 3.4.4 Az ötvözők hatása a nitridálás során

Az acélban, a nitridálás milyenségét az eljárási paramétereken túl az acél karbon és ötvöző-tartalma befolyásolja. Az ötvözők hatása elsősorban - a vashoz hasonlóan - a nitrogénhez való affinitáson alapszik. A különböző nitridek képződéséhez szükséges szabadenergia alapján következtethetünk az egyes ötvözők stabilitására és így módon megkülönböztethetünk erős, közepes és gyenge nitridképzőket (Cross, 1978). Az ötvözőknek két jelentős hatása van a nitridálás során: diffúzió révén reakcióba lépnek a nitrogénnel, kemény nitrideket képezve növelik a felületi keménységet, továbbá lassítják a nitrogén diffúzióját, így csökkentve a kialakult kéreg mélységét. Tekintettel arra, hogy ipari szempontból nem a lehető legkeményebb felület a kívánatos, hanem a mély, mechanikailag ellenálló és leggazdaságosabban előállítható réteg kialakítása a cél, így az termék előállításának anyagválasztási szakaszában érdemes megtalálni, ötvözők szempontjából a még éppen elégséges keménységet eredményező, de lehető legmélyebb réteget képző ötvöztetésű anyagot (Cross, 1978). Jellemzően az alumínium, króm, szilícium, mangán és molibdén ötvöztetés hatására alakulhat ki az akár 1000 HV-t is (12. ábra) meghaladó keménység (Thelning, 1984).



12. ábra: Az ötvözők felületi keménységre gyakorolt hatása (Thelning, 1984)

Ugyanakkor, ahogy fentebb is említve lett, a nitrogénre nagy affinitással rendelkező elemek, az ötvözők megkötik a diffundáló atomokat így gátolva, lassítva a diffúziót, ami vékonyabb nitridált réteget (13. ábra) eredményez (Pye, 2003).



13. ábra: Az ötvözők rétegvastagságra gyakorolt hatása (Pye, 2003)

A két ellentétes hatást figyelembe véve azonban be lehet állítani az acél ötvözőinek egy optimális mennyiségét, ami a lehető legkeményebb réteget képezi, mégis nagy rétegvastagsággal. Az iparban alkalmazott, nitridálásra kifejlesztett acélok alumínium tartalma jellemzően 1 % ami a fentebbi két ábrát megvizsgálva belátható, hogy az optimális mennyiség az acél alumínium tartalmát tekintve (Cserjesné Sutyák et al., 2015).

Tekintettel arra, hogy az általunk választott anyag egy rendkívül nagymértékben ötvözött, martenzites szerkezetű gyorsacél, így érdemes külön megvizsgálni, hogy mire számíthatunk a kísérletek során. Az ötvözőket jellemzi nitridképződési szabadenergiájuk és ennek függvényében képesek más ötvözőkhöz mérten előbb vagy később nitrideket alkotni. Ezek a nitridek kiválásokként jelennek meg az acél felületén és bár a felületi keménységet nagyon nagy mértékben növelhetik, lényegesen csökkentik a diffúziót, így módon a diffúziós réteg vastagságát is. Az acélban található szén képes karbidokat képezni az ötvözőkkel, így azokat megköti mielőtt nitrideket képeznének. Tekintettel azonban arra, hogy a gyorsacélok jellemzően lényegesen több ötvözőt tartalmaznak, mint szenet, így a szén ötvöző-megkötő hatása elhanyagolható lesz és minden bizonnyal nagy keménységű nitrid kiválások fognak keletkezni az acél felülethez közeli rétegeiben is, így növelve a felületi keménységet. Az acél szövetszerkezetét tekintve a nitridálás hőmérséklete kellően alacsony ahhoz, hogy ne okozzon változást a gyorsacél martenzites szerkezetében. Ugyanakkor növeli a martenzit rácsparaméterét (Kovács, 2019.).

### 3.5. Korábbi kutatások

A gyorsacélok felhasználásukból következően több mérvadó tulajdonsággal is rendelkeznek. Felületi keménységük, megfelelő tribológiai tulajdonságaik, kopásállóságuk, mechanikai szilárdságuk, nyomószilárdságuk, megmunkálhatóságuk és melegsilárdságuk mind kiemelten fontos tulajdonságaik. A gyorsacélokat érintő eljárások és azok kutatásai ezen tulajdonságok fejlesztése, kiemelése és optimalizálása céljából folynak. Ezek közül is a kutatások

kiemelt figyelmet szentelnek a gyorsacélok felületi tulajdonságainak fejlesztésének. Három eljárást említek meg a gyorsacélok jellemző felületkezelési eljárásai közül.

Nagy keménységű és kopásállóságú bevonatok készítése általában PVD eljárással. A PVD eljárás a „physical vapour deposition” angol kifejezésből ered. Magyar neve a fizikai gőzfázisú rétegleválasztás. Az eljárás során a bevonat anyagát kondenzált, tehát szilárd vagy folyékony állapotból gőzfázisba viszik át, feljuttatják a hordozóanyagra, majd kondenzálják. Előnyei az eljárásnak, hogy a felvitt réteg tapadása kiváló az eljárás során végbemenő porlasztás által, a kis eljárási hőmérsékletnek köszönhetően elkerülhető a hordozóanyag torzulása és megeresztődése és az eljárásnak nincs környezetszennyező hatása. Az eljárással felvihető rétegek és velük együtt a kialakítható felületi tulajdonságok széles skálán mozognak. A gyorsacélok bevonatolásakor a cél egy kopásálló bevonat kialakítása amire jellemzően nitrideket (TiN, AlTiN), karbidokat (TiC, WC), valamint karbonitrideket alkalmaznak (AlTiCN) (Kocsisné Baán, 2013).

Nagy keménységű és kopásállóságú rétegek kialakítása nitridálással: a nitridálási eljárás széleskörben alkalmazott az iparban. Célja elsősorban növelt felületi keménység és nagyobb ellenállás a felület fáradásával szemben. Megfelelően beállított eljárási paraméterek és kiválasztott anyag mellett viszont olyan pozitív, járulékos tulajdonságok érhetők el, mint a korrózió állóság és javult tribológiai tulajdonságok. Habár az eljárás nem képes olyan nagy keménységet eredményezni, mint a bevonatoló eljárások viszont bizonyos tulajdonságai tekintetében és adott körülmények között alkalmazása célszerűbb, mint az előbb említett két eljárásnak (Bouanis, 2009).

Duplex felületkezelési eljárások: a duplex eljárások alkalmazása során a gyorsacélok esetében legjellemzőbben használt kombináció a nitridálás és PVD eljárás ötvözése. A PVD eljárások során kialakított kemény rétege kulcsfontosságú tulajdonságaiban olyan mértékben térnek el a hordozóanyagtól, amely működési körülmények között veszélyeztetné a réteg és a hordozóanyag kompatibilitását. A duplex eljárások során kialakított nitridált réteg átmenetet biztosít a hordozó anyag és bevonat tulajdonságai között különös tekintettel a keménységre, rugalmassági modulusra és hőtágulási együtthatókra. Az eljárás így módon garantál egy hosszabb élettartalmú, erősebb kémiai és mechanikai kompatibilitású határfelületekkel rendelkező felületet (Kocsisné Baán, 2013). Egyik, témámat illetően nagyobb jelentőséggel bíró kutatás végzett M. Tier, A. Bloyce, T. Bell és T. Strohaecker akik HS6-5-2 típusú mintákon végeztek, különböző paraméterek mellett nitridálási eljárást. Valamennyi eredményükből kettőt emelek ki, amelyek hőmérséklet és idő tekintetében összehasonlíthatóak az

én vizsgálataimmal. A mikroszkópia és mikrokeménységmérés során megállapított értékeket a következő (1. táblázat) szemlélteti (Tier, 2016).:

1. táblázat: HS6-5-2 gyorsacél plazmanitridálása

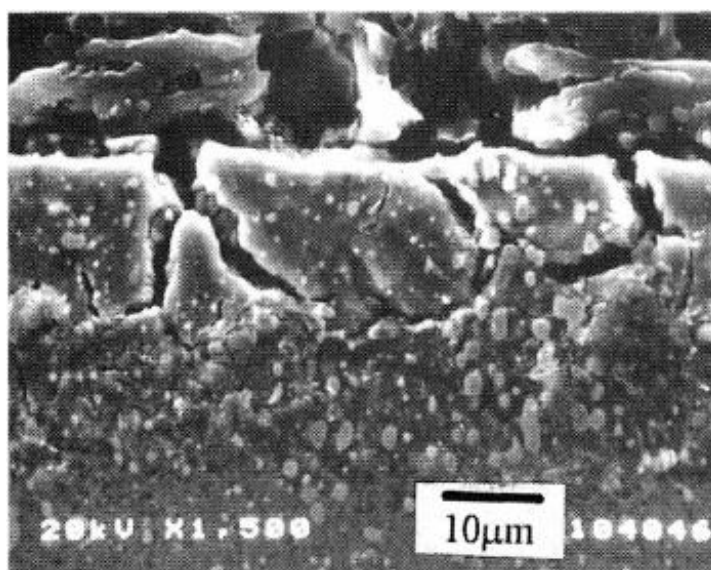
| Választott anyag | Eljárási hőmérséklet (°C) | Eljárás időtartama (min) | Felületi keménység (HV0.2) | Kialakított réteg vastagság ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------------|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| HS6-5-2          | Kezeletlen                | -                        | 820                        | -                                             |
|                  | 450                       | 60                       | 1274                       | 2,16                                          |
|                  | 550                       | 60                       | 1288                       | 27,6                                          |

Mivel vizsgálataik célja a fentebb említett gyorsacél, vágószerszámkénti felhasználásának vizsgálata volt, így a próbatesteket koptatási vizsgálatoknak is alávetették. Az eredményeket a következő (2. táblázat) táblázat szemlélteti (Tier, 2016).

2. táblázat: A koptatási vizsgálat eredményei

| Eljárási hőmérséklet (°C) | Karcolat mérete (mm) | Tömegcsökkenés a mintán (g) | Tömegcsökkenés az elendarabon (g) |
|---------------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
| 450                       | 1,3                  | 0,0003                      | 0,0010                            |
| 550                       | 2,5                  | 0,0014                      | 0,0370                            |

A vizsgálatok tapasztalata volt, hogy a kisebb hőmérsékleten kialakított vegyületi réteg szívóssága megfelelő volt, így nem töredezett le a koptató vizsgálat során. A vizsgálat során az anyagpárra jellemző súrlódási együtthatót 0,33-ra állapították meg. A nagyobb hőmérsékleten és időn nitridált minták vegyületi rétege a kopás során alacsony szívósságúnak, törékenynek bizonyult és a vizsgálat során nagymértékben sérül. (14. ábra)



14. ábra: 550°C-on és 2 órán keresztül nitridált minta felülete a koptatás után (Tier, 2016)

Kutatásuk során megállapították, hogy a megfelelően megválasztott eljárási paraméterek mellett a HS6-5-2 típusú gyorsacélból készült vágószerszámon megfelelő nitridált réteget lehet létrehozni. Az kisebb hőmérsékleten és időn végzett eljárások erős, kopásálló réteget, míg a nagyobb paraméterek törékeny és kopásnak nem ellenálló réteget eredményeztek. A kialakult diffúziós zóna nem gyakorol hatást a kopási tulajdonságokra (Tier, 2016). Habár jelen kutatás keretein belül nem vizsgálok az előállított próbatestek kopási tulajdonságait, eredményeim kiértékelésekor a forrás által szolgáltatott értékek összehasonlítási alapként szolgálhatnak, egyúttal vizsgálhatóvá válnak a gyorsacélok ötvöztettségének és egyéb eljárási paraméterek hatása is a nitridálás végeredményére.

#### 4. Célkitűzések

A gyorsacélok felhasználásukból következően több mérvadó tulajdonsággal is rendelkeznek. Felületi keménységük, megfelelő tribológiai tulajdonságaik, kopásállóságuk, mechanikai szilárdságuk, nyomószilárdságuk, megmunkálhatóságuk és melegszilárdságuk mind kiemelten fontos tulajdonságaik. A gyorsacélokat érintő eljárások és azok kutatásai ezen tulajdonságok fejlesztése, kiemelése és optimalizálása céljából folynak. Ezek közül is a kutatások kiemelt figyelmet szentelnek a gyorsacélok felületi tulajdonságainak fejlesztésének. Három eljárást említek meg a gyorsacélok jellemző felületkezelési eljárásai közül:

Nagy keménységű és kopásállóságú bevonatok készítése PVD eljárással: a PVD eljárás a „physical vapour deposition” angol kifejezésből ered. Magyar neve a fizikai gőzfázisú rétegleválasztás. Az eljárás során a bevonat anyagát kondenzált, tehát szilárd vagy folyékony állapotból gőzfázisba viszik át, feljuttatják a hordozóanyagra, majd kondenzálják. Előnyei az eljárásnak, hogy a felvitt réteg tapadása kiváló az eljárás során végbemenő porlasztásnak köszönhetően, a kis eljárási hőmérsékletnek köszönhetően elkerülhető a hordozóanyag torzulása és megeresztődése és az eljárásnak nincs környezetszennyező hatása. Az eljárással felvihető rétegek és velük együtt a kialakítható felületi tulajdonságok széles skálán mozognak. A gyorsacélok bevonatolásakor a cél egy kopásálló bevonat kialakítása amire jellemzően nitrideket (TiN, AlTiN), karbidokat (TiC, WC), valamint karbonitrideket alkalmaznak (AlTiCN) (Kocsisné Baán, 2013).

Nagy keménységű és kopásállóságú rétegek kialakítása nitridálással: a nitridálási eljárás széleskörben alkalmazott az iparban. Célja elsősorban növelt felületi keménység és nagyobb ellenállás a felület fáradásával szemben. Megfelelően beállított eljárási paraméterek és kiválasztott anyag mellett viszont olyan pozitív, járulékos tulajdonságok érhetők el, mint a korrózió állóság és javult tribológiai tulajdonságok. Habár az eljárás nem képes olyan nagy keménységet eredményezni, mint a bevonatoló eljárások viszont bizonyos tulajdonságai tekintetében és adott körülmények között alkalmazása célszerűbb, mint az előbb említett két eljárásnak (Bouanis, 2009).

Duplex felületkezelési eljárások: a duplex eljárások alkalmazása során a gyorsacélok esetében legjellemzőbben használt kombináció a nitridálás és PVD eljárás ötvözése. A PVD eljárások során kialakított kemény rétege kulcsfontosságú tulajdonságaiban olyan mértékben térnek el a hordozóanyagtól, amely működési körülmények között veszélyeztetné a réteg és a hordozóanyag kompatibilitását. A duplex eljárások során kialakított nitridált réteg átmenetet biztosít a hordozó anyag és bevonat tulajdonságai között különös tekintettel a keménységre, rugalmassági modulusra és hőtágulási együtthatókra. Az eljárás így módon garantál

egy hosszabb élettartalmú, erősebb kémiai és mechanikai kompatibilitású határfelületekkel rendelkező felületet (Kocsisné Baán, 2013).

A gyorsacélok felületének módosítását illetően a kutatások jellemzően a duplex kezeléseket részesítik előnyben és kevés vizsgálat érinti a gyorsacélok plazmanitridálási technológiáját. Dolgozatom szándéka ezen kevésbé kutatott terület további kiegészítése és olyan új tapasztalatok leszűrése, ami hozzájárulhat az ipari hőkezelések fejlődéséhez. A vizsgálatok kiértékeléséhez szükséges néhány megállapítást tenni.

- Az általam használt HS-10-4-3-10 gyorsacél ötvözettsége erős. Ezen ötvözők jellegüktől függően hatást gyakorolhatnak a kialakult felületi keménységre és rétegvastagságra.
- A nitridálási hőmérsékleteim általánosságban kicsik, amelyek csökkentik a diffúzió intenzitását, ezáltal csökkentve a diffúziós rétegvastagságot míg a nitridálási idő hosszú, így több idő áll rendelkezésre a nitrogén diffúziójára.
- Az általam használt fém volfrám és vanádium tartalma nagykeménységű karbidok képződését teszi lehetővé, így a mikrokeménységmérés során nagy keménységre számítok.

Összegezve kutatásom során szem előtt tartott tényezők a következők:

- Az aktív ernyős plazmanitridálási eljárás a gyorsacélok esetében.
- A hőmérséklet hatását a kialakult rétegvastagság és felületi keménység tekintetében.
- Az eljárási idő hatása a kialakult felületi tulajdonságok tekintetében
- A gyorsacélok nagy ötvözet tartalmának hatása a kialakult felületi keménység és rétegvastagság tekintetében.

A kutatás célja következtetéseket levonni és kapcsolatot állítani az általam választott gyorsacél anyagú próbatest eljárás utáni felületi és felületszerkezeti tulajdonságai, mint a keménység vagy rétegvastagság, valamint a választott hőmérséklet között.

## 5. A vizsgálat ismertetése

### 5.1 Gyorsacélok

A gyorsacélok olyan nagy mértékben ötvözött szerszámacélok, amelyek más acélokhöz képest jelentősen magasabb megmunkálási sebességet tesznek lehetővé. Üzemi körülmények között hőmérsékletük akár 600 °C is és ezen a hőmérsékleten is képesek megtartani szilárd-sági tulajdonságaikat. Keménységük 60 HRC felett van. Ezen tulajdonságaikat a volfrám-karbid tartalmuk, egyéb ötvözőik és hőkezelésüknek köszönhetik (ASM vol. 16., 1989). Néhány szabványosított gyorsacél minőséget a következő ábra szemlélteti.

3. Táblázat: Szabványos gyorsacélok összetétele

| Szabvány  | C (%)     | Cr (%)    | Mn (%)    | W (%)     | V (%)     | Co (%)    |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| HS6-5-2   | 0,85-0,90 | 3,90-4,30 | 4,75-5,25 | 6,00-6,75 | 1,75-2,05 | -         |
| HS6-5-2-5 | 0,89-0,94 | 4,25-4,50 | 4,75-5,20 | 6,00-6,50 | 1,75-1,80 | 4,50-5,00 |
| HS2-9-1-8 | 1,05-1,10 | 3,50-4,00 | 9,25-9,75 | 1,30-1,70 | 1,05-1,25 | 7,75-8,25 |
| -         | 1,30      | 4,20      | 5,00      | 6,40      | 3,10      | 8,50      |

A gyorsacélok szerkezete temperált martenzites, nagy keménységű karbid eloszlású. Ötvözőinek hatása következő (Ozbaysal et al., 1986) (Shibata et al., 1991):

- Szén: karbidképző, növeli a kopásállóságot és meghatározza a keménységet
- Króm: könnyen oldódó karbidokat képez és biztosítja az edzési mélységet
- Volfram és Molibdén: melegkeménységet biztosítanak, martenzit mátrix hőállóságát biztosítják, nagyon kemény karbidokat képeznek
- Vanádium: nagyon kemény VC karbidokat képez, javítja az abrazív kopásállóságot
- Kobalt: jó hővezető így hőállóságot javít

Az általam kiválasztott fém egy HS10-4-3-10 jelzésű gyorsacél (3. táblázat). A választott acél a kereskedelmi forgalomban kapható gyorsacélok között kiemelt keménységgel és kopásállósággal rendelkezik, nyomószilárdsága átlagosnak tekinthető és kicsi a mechanikai szilárdsága, valamint rossz a megmunkálhatósága. Az acél alkalmazása szempontjából kiváló eszterga- és marószerszám nagyoló és befejező munkákhoz, famegmunkáló szerszámokhoz, nagy igénybevételű hidegmegmunkáló szerszámokhoz és szerszámbetétekhez (Böhler).

4. táblázat: A HS10-4-3-10 kémiai összetétele (Böhler)

| C%       | Si%   | Mn%  | P%    | S%    | Cr%     | Mo%     | W%   | V%    | Co%      |
|----------|-------|------|-------|-------|---------|---------|------|-------|----------|
| 1,2-1,35 | <0,45 | <0,4 | <0,03 | <0,03 | 3,8-4,5 | 3,2-3,9 | 9-10 | 3-3,5 | 9,5-10,5 |

A gyorsacél HSS CO10 néven lett beszerezve. Kiinduló geometriája  $12 \times 3 \times 160$  mm. A kiinduló geometriát a vizsgálatok előtt kisebb, nem egységesített méretű darabra vágtam. Ezen darabok tömegét mind a nitridálás előtt és után is, egy rendelkezésre álló mérlegen mértem, amit akár egy nulladik vizsgálatnak is tekinthetünk a későbbiekben.

## 5.2 A nitridálás körülményei

A bevezetésben említett témám a gyorsacélok aktív ernaős plazmanitridálása. Az eljárás során egy 100 mm átmérőjű és 8 mm lyukátmérőjű ötvöztelen acél aktív ernaőt használtam. A vizsgálat során az ernaő anyagának és próbatesttől való távolságának hatását elhanyagolom, tekintettel arra, hogy mind az 7 próbatestre egységesen hatnak ezek a paraméterek, és a próbatestek között összehasonlítható jellegű következtetéseket fogok levonni a vizsgálatok alapján. A vizsgálat során a lehetőségekhez mérten igyekszem egységes szinten tartani a kemencében fellépő feszültséget és nyomást, mindazonáltal próbatestekre kitűzött célhőmérséklet megtartása az elsődleges cél, így amennyiben szükséges volt eltértem az egységes nyomástól vagy feszültségtől. A nitridálásra használt gép, egy a tanszéken épített és alkalmazott plazmanitridáló (15. ábra), amely alkalmas mind ASPN és DCPN eljárásokra.



15. ábra: A tanszéki plazmanitridáló berendezés

### 5.3 A választott vizsgálati módszerek

A kutatásom során az elkészített nitridált próbatestek tulajdonságait különböző vizsgálatokkal fogom meghatározni, ellenőrizni, illetve egymáshoz összehasonlítani. A tulajdonságok meghatározására választott módszerek a következők:

- Tömegváltozás mérése mérleggel
- Rétegvastagság meghatározása mikroszkóppal
- Pásztázó elektronmikroszkóppal végzett vizsgálat
- Energiadiszperziós röntgenspektroszkópiával végzett vizsgálatok
- Mikrokeménységmérés által meghatározott keménység és rétegvastagság

#### 5.3.1 Tömegváltozás mérése mérleggel

Az anyag eljárás előtti és utáni tömegének különbsége indikálhatja az eljárás sikerességét, tekintettel arra, hogy a biztosított körélmények között csak abban az esetben szenvedhet az anyag tömegnövekedést amennyiben az anyag felületébe valamilyen diffúziós folyamat során egy idegen anyag jut vagy tapad meg a felszínen. A vizsgálathoz használt mérleg egy Denver APX-200 típusú (16. ábra).



16. ábra: A tanszéki precíziós mérleg

#### 5.3.2 Rétegvastagság mérése mikroszkóppal

A rétegvastagság mérése és meghatározása ma már szabványosított eljárás. Rendelkezésünkre áll mikroszkopikus, mágneses, örvényáramos, de akár a béta-visszaszórás jelenségén alapuló eljárás is (Posgay, 1992). A rendelkezésre álló eljárások közül az általam választott vizsgálati módszer a vegyületiréteg vastagságának meghatározására a mikroszkópos mérés keresztmetszeti csiszolaton. Fontos kiemelni, hogy az eljárás alkalmas az 1  $\mu\text{m}$  vastagságtól egészen több centiméter vastagságú rétegek mérésére is. A vizsgált próbatestek előkészítése a következő lépésekben zajlik:

- A vizsgálat előtt a nitridált próbatest a felületre merőlegesen elvágtam
- Az elvágott darabot Stuers CitoPress-10 típusú beágyazógéppel beágyaztam.
- A beágyazott darabon P80-tól P4000-ig növekvő szemcsefinomságú SiC szemcseanyagú csiszolópapírral metallográfiai csiszolatot készítettem.
- A csiszolt felületet tovább políroztam 1 és 3  $\mu\text{m}$  szemcseméretű, gyémánt alapú polírozószerrel.
- A polírozott felületet különböző marószerekkel kémiai marásnak vetettem alá (Kovács-Szabó, 2021.), ily módon egy időben vizsgálhatom a nitridált gyorsacélok optimális marási eljárásait és előkészítem a mintát a vizsgálatra.

Az előkészítést követően a próbatesteket egy Olympus PMG3 típusú fémmikroszkópon (17. ábra) vizsgálom. Tekintettel arra, hogy a választott anyagom egy erősen ötvöztött fém, így fennáll annak a lehetősége, hogy az kis hőmérsékleten és relatív rövid időn végzett vizsgálat során nem alakul ki vegyületi, csak diffúziós réteg. Ebben az esetben vizsgálható vegyületi réteg nem lesz az anyagon, viszont a minta szövetszerkezete és kiválásai adott esetben összevethető egy, nitridálási eljárásnak nem alávetett azonos anyagú mintával. Ez utóbbi esetben, a vizsgálati lépésben információkat szerezhethünk arról, hogy a nitridálási felületkezelés egyértelmű hatásain túl a plazmanitridálási paraméterek milyen hőkezelésként hatott az anyagra.

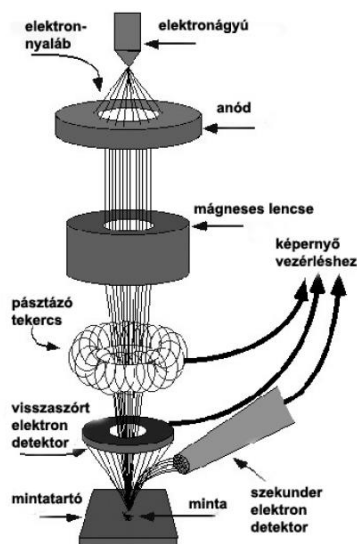


17. ábra: A tanszéki fémmikroszkóp

### 5.3.3 A pásztázó elektronmikroszkóp, a SEM vizsgálat

A mikroszkóp működésének elvi hátterét az alkotja, hogy a minta felületét egy irányított elektronnyalábbal végig pásztázzuk, majd az elektronsugár és a minta kölcsönhatásából származó visszavert információkat a megfelelő detektorokkal érzékeljük és feldolgozzuk. A pásztázó elektronmikroszkóp a vizsgálat során elektronnyalábbal pásztázza a felületet,

amely nyalábbal való kölcsönhatásra az anyag visszaszórt elektronokat, Auger-elektronokat, szekunder-elektronokat és röntgen fotonokat ver vissza. Ezen kölcsönhatás során keletkezett „termékek” vizsgálatával geometriai információkat szerezhetünk a minta felületéről (Havancsák, 2009). A pásztázó elektronmikroszkóp részei a következők (18. ábra): elektronforrás, objektív lencse, pásztázó tekercsek, detektor, mintatartó.



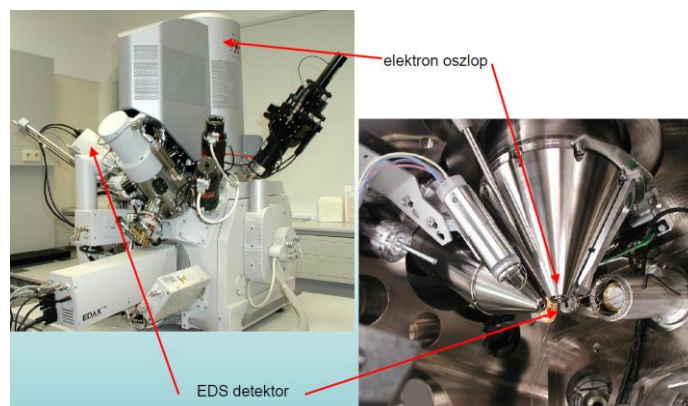
18. ábra: A pásztázó elektronmikroszkóp sematikus ábrája (Havancsák, 2009)

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

#### 5.3.4 Energiadiszerziós röntgenspektrometria, az EDS vizsgálat

Az EDS angol eredetű betűszó, jelentése „energy dispersive spectrometry”. Az első kettő mikroszkópia vizsgálatot követően célom az anyag összetételének kvalitatív és kvantitatív meghatározása volt. Ennek segítségével, ha nem jön létre vegyületi réteg, akkor képes leszek annak a réteget is minőségi vizsgálatnak alávetni. Ezen felül lehetséges az anyagban megtalálható fémes kiválások vizsgálata is. Az EDS vizsgálat elve a következő: a szerkezetben a detektor (19. ábra) egy félvezető kristály, amelyben a sugárenergia kvantumok elnyelődve elektron lyukpárokat hoznak létre. A töltéshordozókat egy gerjesztett elektromos tér összegyűjti és mennyiségükkel arányos elektromos jellé alakítja őket. Ily módon a beeső kvantum energiájával arányos elektromos jel jön létre. Az így felfogott jeleket egy analízátor nagyság és gyakoriság alapján rendezi és osztályozza. A vizsgálat során elengedhetetlen, hogy egy megfelelően programozott számítógép korábbi vizsgálatok tapasztalatai alapján az összegyűjtött adatokat kiértékelje és tisztítsa. Az vizsgálat után a gép a begyűjtött adatokat

vizuálisan ábrázolja. Az így elkészített, karakterisztikus csúcsokat tartalmazó ábra információt szolgáltat a vizsgált minta anyagi összetételével és a vizsgált elemek gyakoriságával kapcsolatban (Dankházi, 2016).



19. ábra: Az EDS detektor elhelyezkedése (Dankházi, 2016)

### 5.3.5 Mikrokeménységmérés

A negyedik, egyben utolsó vizsgálattal a létrehozott felületi réteget, legyen az vegyületi és diffúziós, vagy csak diffúziós réteg, minőségileg vizsgálom és egymással összehasonlítom. A keménység mérés hosszú ideje az anyagvizsgálat egyik legelterjedtebb és legsikeresebben alkalmazott módszere. Előnyei a többi vizsgálati típussal szemben, hogy gyors, anyagtakarékos és egyszerű miközben információkat szolgáltat a test mechanikai tulajdonságairól. A technológia rohamos fejlődése miatt, korszerűbb anyagok -mint a vékony rétegek vagy nanométeres szemcseméretű anyagok- megjelenésével megszületett az igény egy korszerűbb, ilyen anyagok vizsgálatára alkalmas eljárással szemben is. Az 1980-as években született meg a mikrokeménységmérés, amely kis erővel és kis méretű gyémánt gyémántgúla fejjel a mai napig a gyakran alkalmazott mérés a metallográfiában (D. Tabor, 1951). A rendelkezésre álló keménységmérő egy Buehler márkájú (20. ábra) mikrokeménység mérőgép:



20. ábra: A tanszéki mikrokeménységmérő

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. A mérés menete a következő:

- A próbamérést követően a kiválasztott felülettől eleinte kisebb, majd nagyobb léptékekben távolodva, összesen 1 mm-t haladva méréseket végezek.
- A mérést mind az 5 próbatesten elvégezem, majd a kapott értékeket kiértékelem.

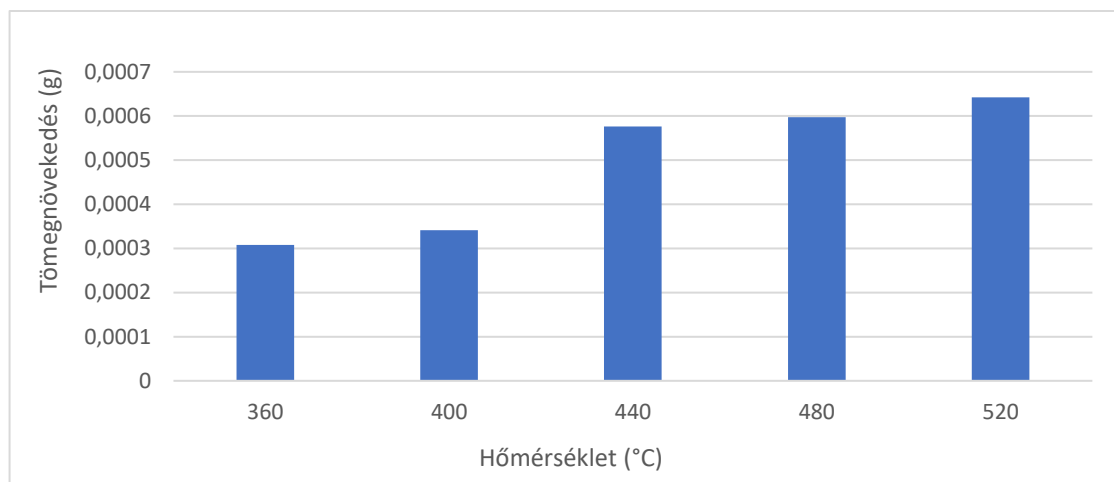
A vizsgálat során, tekintettel az anyag erős öltözöttségére, számíthatunk arra is, hogy egyes mérések nem a nitridált fém, hanem az anyagban található fémes kiválások keménységét méri meg.

## 6. A vizsgálatok kiértékelése

### 6.1 A tömegváltozás mérésének eredményei

#### 6.1.1 A tömegnövekedés vizsgálata a hőmérséklet függvényében

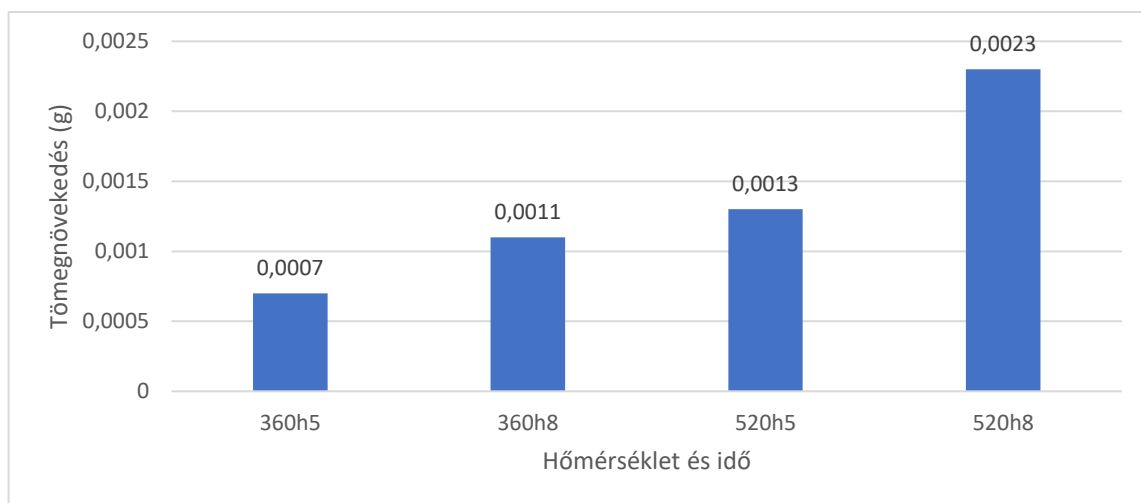
A mérési eredményeken (21. ábra) nem csak egyértelműen látható, hogy minden esetben növekedett a nitridált próbatest, de már előzetesen kijelenthető, hogy a próbatest tömegnövekedése egyenesen arányos a nitridálási hőmérséklettel, ami azt jelenti, hogy az emelt nitridálási hőmérséklet, adott idő alatt nagyobb diffúziós intenzitást tett lehetővé, így a felületbe sokkal több nitrogén tudott bediffundálni azonos idő alatt.



21. ábra: A nitridálás után tapasztalt tömegnövekedés

#### 6.1.2 A tömegnövekedés vizsgálata az idő függvényében

A mérési eredményeken jól látható, hogy az eljárási idő emelésével jelentősebben növekedett valamennyi próbatest tömege, így módon következtethetünk rá, hogy a rendelkezésre álló hosszabb eljárási idő alatt jelentősen több nitrogén juthatott a felszínbe diffúzió útján. A mérési eredményeket és összehasonlító jelleggel az azonos hőmérsékleteken végzett rövidebb idejű eljárás eredményeit a következő ábra szemlélteti (22. ábra):



22. ábra: A tömegnövekedés az idő függvényében

## 6.2 A fémmikroszkóppal végzett vizsgálatok eredményei

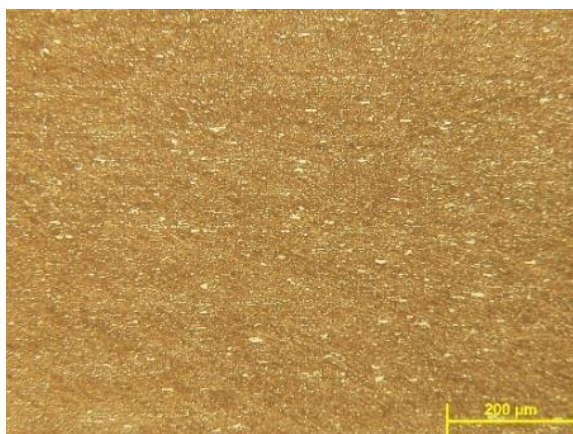
### 6.2.1 A fémmikroszkópia a hőmérséklet függvényében

A próbatest marása a következő módokon (5. táblázat) történt:

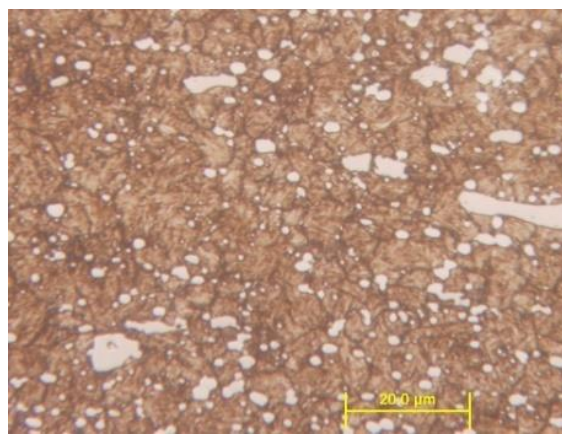
5. táblázat: A Marási típusok paraméterei

| Név:      | Összetétel                                                             | Marási idő                   |
|-----------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| Nitál 2%  | 10 mL salétromsav és 90 mL alkohol                                     | először 35 majd 90 másodperc |
| Beraha II | 800 mL desztillált víz, 400 mL sósav és 48 g ammónium-hidrogén-fluorid | 7 másodperc                  |

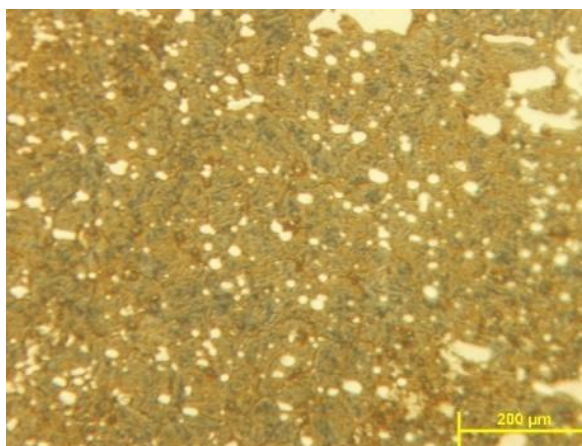
Megfigyelhető, hogy a három marási típus eltérő eredményeket produkált, az első esetben csak a kiválások figyelhetők meg, míg a másik két esetben a martenzites szerkezet is jól vizsgálható. A következő képeken (23., 24., 25. ábra) a 360°C-on nitridált mintáról láthatók képek, a különböző típusú marási módszereknek alávetve:



23. ábra: 2% nitál marás, 7 másodperc



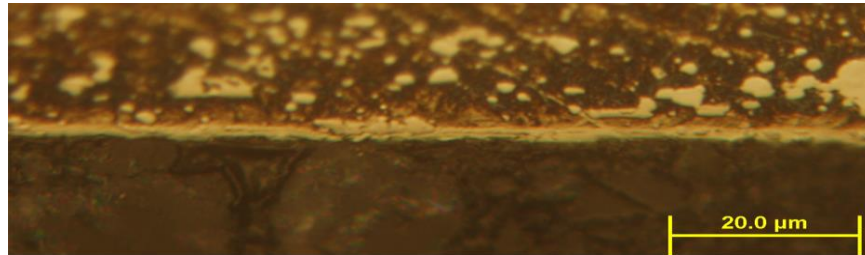
24. ábra: 2% nitál marás, 90 másodperc



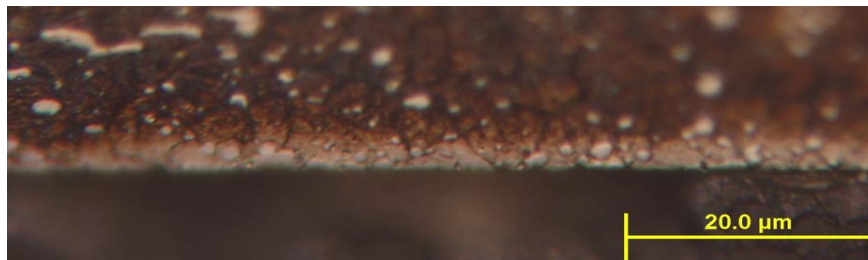
25. ábra: Beraha II marás, 7 másodperc

Valamennyi minta szélén egyfajta fehér színű rétegiött létre, amely egyenetlen a felületen és néhol leválások is látszanak benne. A réteg minden bizonnyal a helytelen csiszolás során

keletkezett él lekerekedés és a rajta megfelelő szögben törő fény miatt kelti ezt a hatást. Így megállapítható, hogy a beágyazáshoz használt beágyazó gyanta nem alkalmas egy ilyen kemény próbatest előkészítéséhez. A vizsgálat során kialakított felületeket a következő képeken (26., 27., 28., 29., 30. ábra) szemléletem:



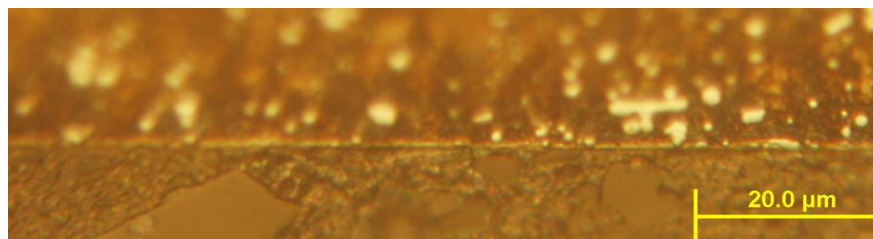
26. ábra: 360°C-on nitridált próba felülete



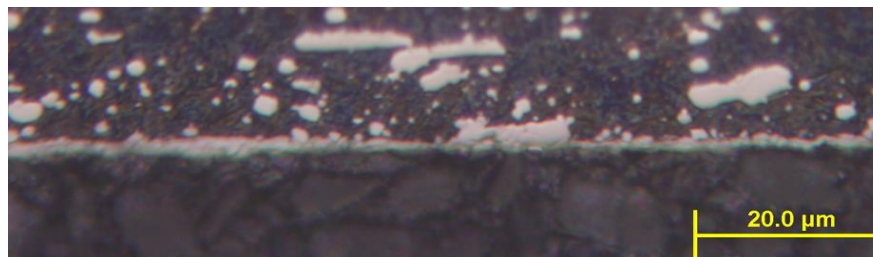
27. ábra: 400°C-on nitridált próba felülete



28. ábra: 440°C-on nitridált próba felülete



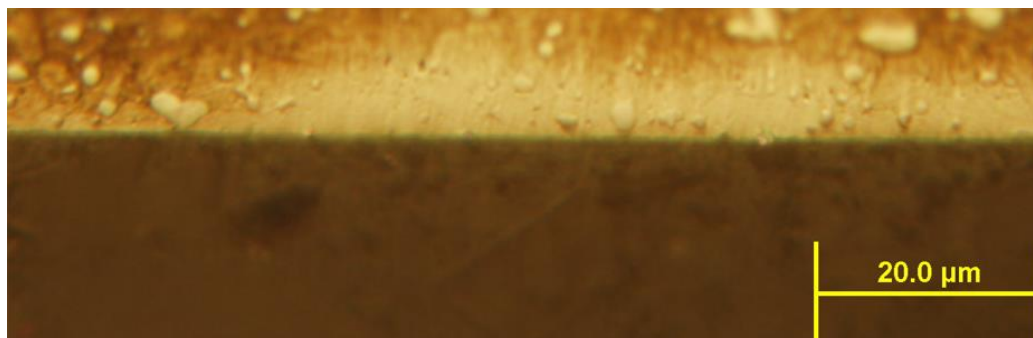
29. ábra: 480°C-on nitridált próba felülete



30. ábra: 520°C-on nitridált próba felülete

### 6.2.2 A fémmikroszkópia az idő függvényében

Az idő függvényében végzett vizsgálatok során már a korábbi tapasztalatok szerint hatékony Beraha II marószert használtam a két minta előkészítésére. A vizsgálatok során ugyancsak nem tapasztaltunk egyértelmű vegyületi réteget és újfent megfigyelhető (31. ábra) a helytelen csiszolásból származó képződmény a minta sarkán.



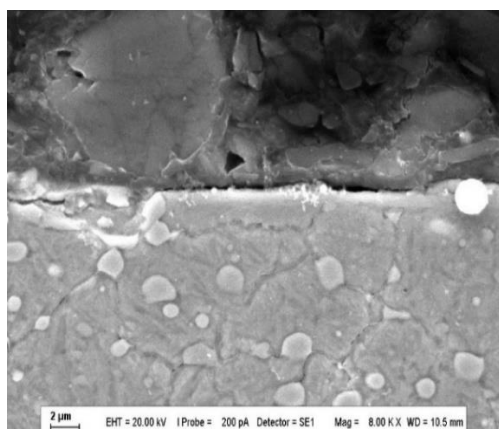
31. Ábra: A 360°C minta felülete

Megállapítható tehát, hogy a gyorsacélok alap keménysége és a kialakult nitridált réteg keménysége miatt a hagyományos beágyazó gyanták és porok alkalmatlanok a minta megfelelő beágyazására. A jövőbeni kísérletek során rézlapos beágyazás alkalmazása szükséges a megfelelő előkészítés érdekében.

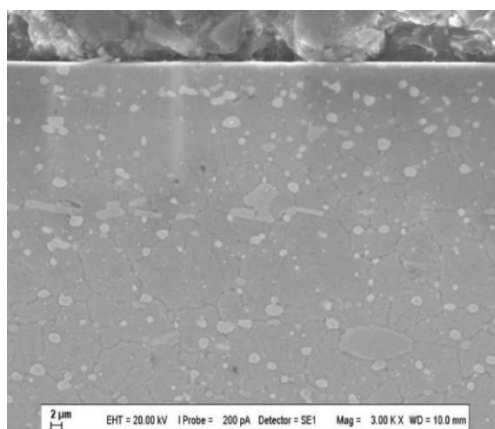
### 6.3 A pásztázó elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok eredményei

#### 6.3.1 A SEM vizsgálat hőmérséklet függvényében

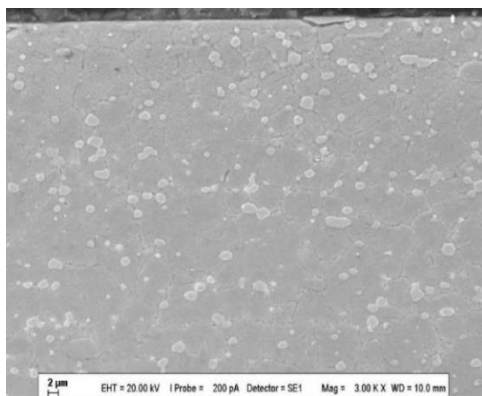
Megállapítható, hogy a vizsgálatok során nem alakult ki vegyületi réteg (32., 33., 34., 35. ábra). A valamennyi nitridált mintán jól látszik a gyorsacélokra jellemző martenzites szövetszerkezet, valamint minden mintán jól kivehetők a szemcsehatárok, amik későbbi vizsgálatok és kutatások során lehetőséget biztosítanak a nitridálás szemcsedurvító hatásának vizsgálatára.



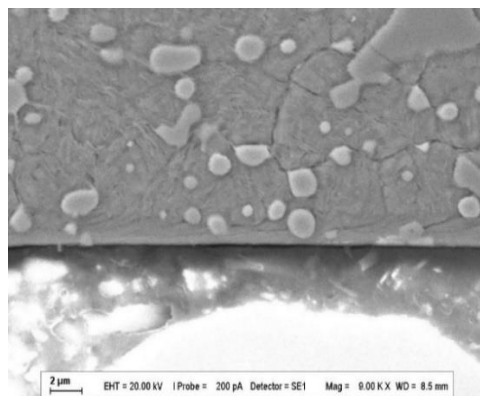
32. ábra: 360°C-on nitridált próba felülete  
(5 óra)



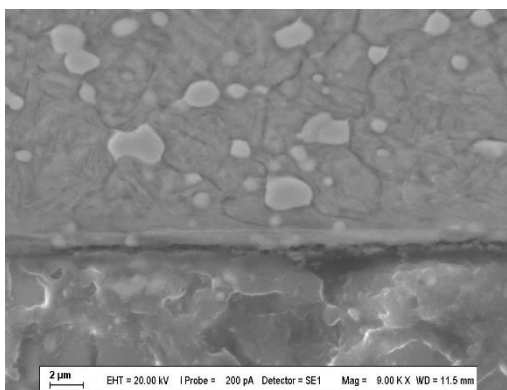
33. ábra: 400°C-on nitridált próba felülete  
(5 óra)



34. ábra: 440°C-on nitridált próba felülete  
(5 óra)



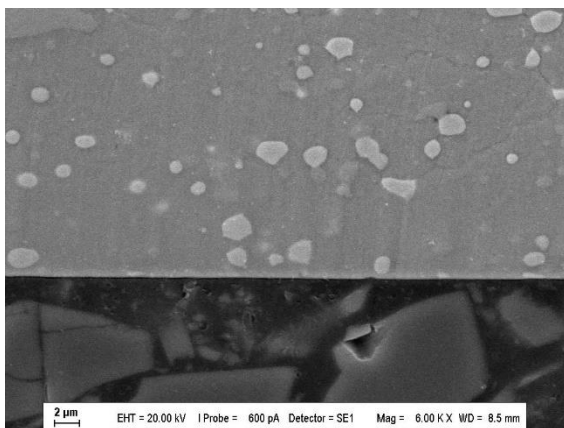
35. ábra: 480°C-on nitridált próba felülete  
(5 óra)



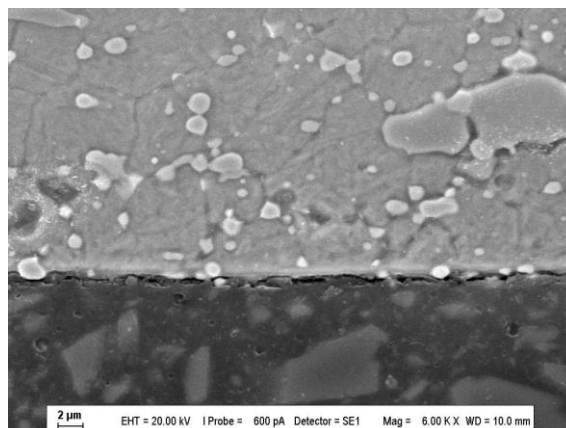
36. ábra: 520°C-on nitridált próba felülete (5 óra)

### 6.3.2 A SEM vizsgálat az idő függvényében

A vizsgálat második részében ugyan csak könnyen megfigyelhető volt (37., 38. ábra) a minták martenzites szerkezete és kiválásai. Megállapítható azonban, hogy a mintákon a hosszabb kezelési idő mellett sem alakult ki vegyületi réteg. Feltételezhető tehát, hogy az általam használt gyorsacélon az ötvözőtartalma miatt, nem vagyunk képesek vegyületi réteget létrehozni a jelenlegi kísérleti paraméterek mellett.

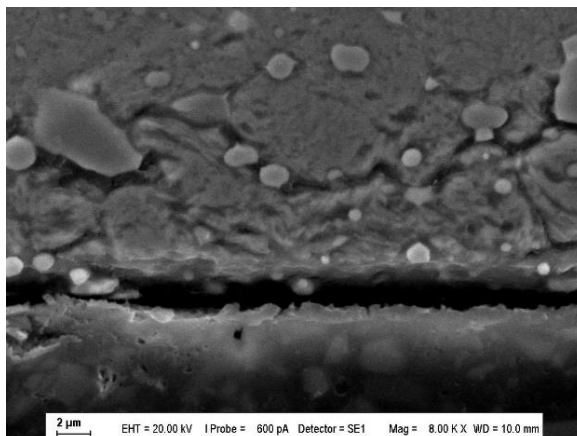


37. ábra: A 360°C-on nitridált minta felszíne  
(8 óra)



38. ábra: Az 520°C-on nitridált minta felszíne  
(8 óra)

Ugyancsak megállapítható volt a beágyazás rossz minősége, mivel jól megfigyelhető, hogy az 520°C-on 8 órán keresztül nitridált minta esetén a beágyazó gyanta elvált a próbatesttől (39. ábra).

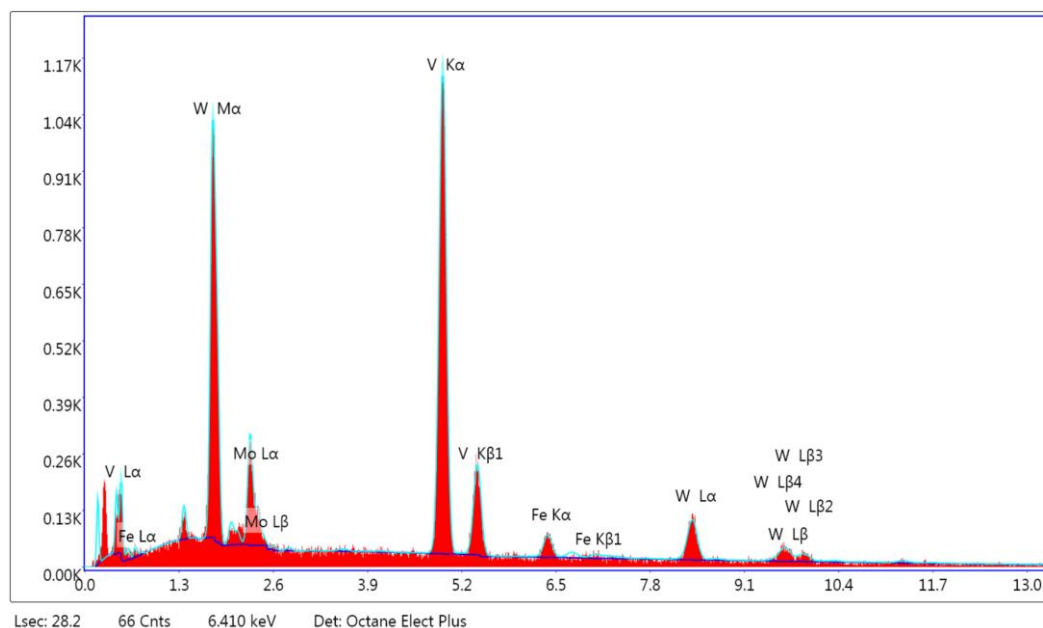


39. ábra: Az 520°C-on nitridált minta beágyazásának elégtelensége

## 6.4 Az energiadiszperziós spektrométerrel végzett vizsgálatok eredményei

### 6.4.1 A kiválások vizsgálata

A vizsgálat előtt elemanalízist végeztünk a fémeken található néhány kiváláson (40. ábra).



40. ábra: Egy kiválasztott kiválás EDS diagramja

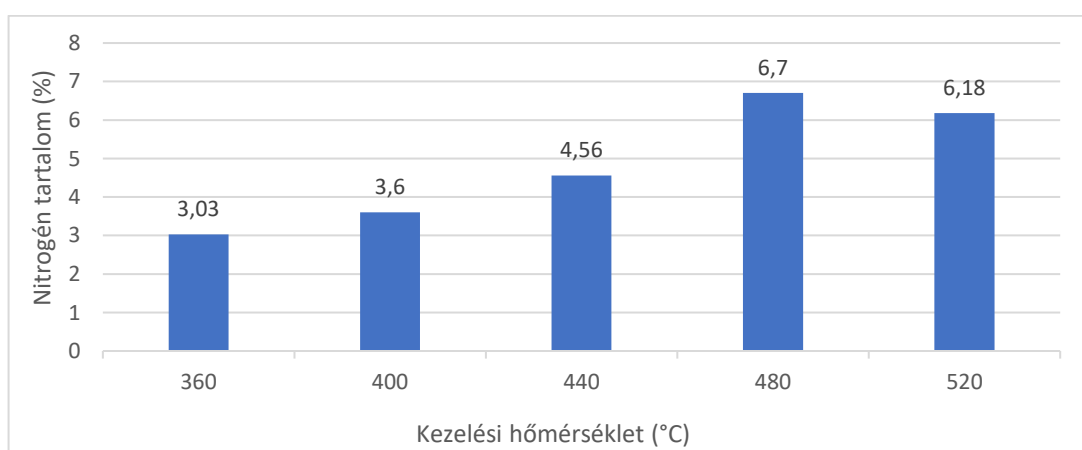
A vizsgált kiválások közül valamennyi kimagasló értékben vanádiumot, volfrámot és molibdént tartalmazott, ami bár nem szolgáltat új információval tekintettel arra, hogy mindhárom anyag jellemző ötvözője a gyorsacéloknak, így is visszajelzést szolgáltat az anyag milyenségére. A vizsgálatok második részében elemanalízist végeztünk mind az 5 próbatest (5. táblázat) felületén egy pontban, hogy feltárjuk amennyiben a nitrogén diffúziója végbement és kialakult az általunk kívánatos diffúziós zóna.

#### 6.4.2 Felületi nitrogéntartalom vizsgálata a hőmérséklet függvényében

6. táblázat: A nitridált minták felületi rétegeinek összetétele

| Hőmérséklet<br>(°C) | N<br>(%) | Al<br>(%) | Mo<br>(%) | V<br>(%) | Cr<br>(%) | Mn<br>(%) | Fe<br>(%) | Co<br>(%) | W<br>(%) |
|---------------------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|
| 360                 | 3,03     | 0,57      | 1,93      | 1,25     | 4,41      | 0,20      | 73,31     | 9,57      | 5,15     |
| 400                 | 3,60     | 0,96      | 2,28      | 1,20     | 4,55      | 0,49      | 72,15     | 9,11      | 4,44     |
| 440                 | 4,56     | 1,25      | 2,30      | 1,09     | 4,40      | 0,54      | 71,76     | 9,91      | 4,21     |
| 480                 | 6,70     | 1,52      | 3,10      | 1,44     | 5,08      | 0,02      | 70,52     | 9,31      | 2,31     |
| 520                 | 6,18     | 1,01      | 4,35      | 5,75     | 6,95      | 0,73      | 62,92     | 9,11      | 11,73    |

A vizsgálatok során látható, hogy a hőmérséklet növelésével növekedik (41. ábra) a felületbe jutott nitrogén mennyisége. Ellenben az utolsó vizsgálatnál a felületbe jutott nitrogénben nem tapasztalunk növekedést. Ennek oka lehet az, hogy az emelt hőmérsékleten intenzívebben zajló diffúzió során az adott idő alatt felületbe jutó nitrogénnek lehetősége volt a mélyebb rétegekbe vándorolni. További észrevétel, hogy a többi hőmérséklettel ellentétben 520 °C-nál a felület volfrám tartalma eléri az elméleti ötvöztartalmat. Tekintettel arra, hogy a volfrám kemény nitrideket képez, az utolsó minta felületi keménységében nagymértékű növekedésre számíthatunk. Összesítve elmondható, hogy az eljárás során a diffúziós zóna minden hőmérsékleten kialakult és a réteg nitrogén tartalma arányos a nitridálási hőmérséklettel gyorsacélok esetén. Tekintettel arra, hogy a felületbe diffundált nitrogén nagy keménységű nitrideket alkot a vassal és a vas ötvözőivel így már kis mértékű nitrogén jelenléte mellett is számottevő keménységi növekedésre számíthatunk.

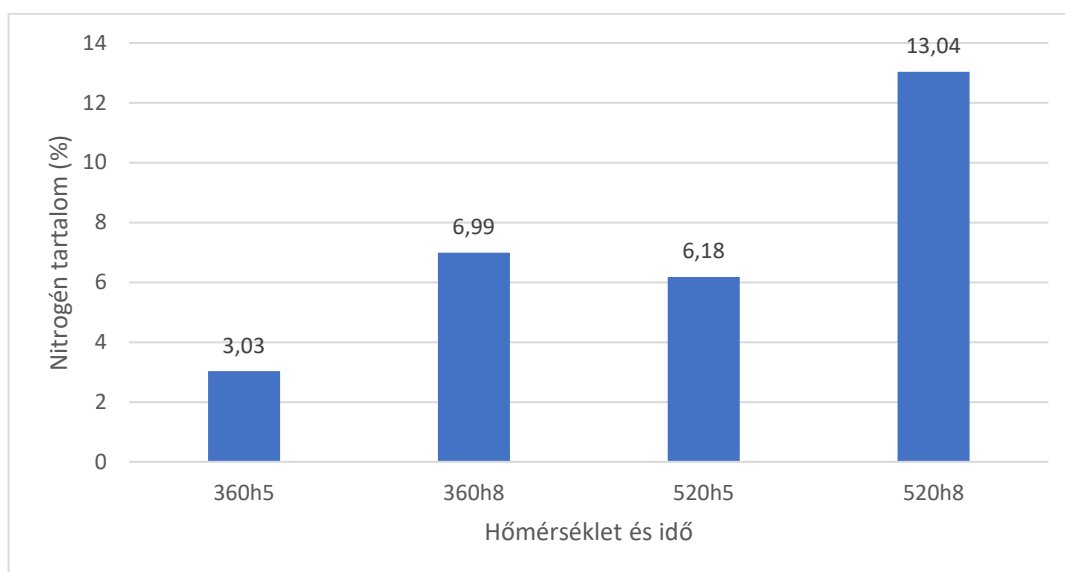


41. ábra: Tömegarányos összetétel a hőmérséklet függvényében

#### 6.4.3 A felületi nitrogéntartalom vizsgálata az idő függvényében

A hőmérsékletfüggés vizsgálatához hasonlóan a nitridálás időfüggésének vizsgálata során és mértük a felület összetételét, különös figyelmet fordítva a felületi nitrogén tartalomra. Az

eredményeket (összehasonlító jelleggel jelölve a korábbi vizsgálatok eredményeit) a következő diagramon látható (42. ábra):



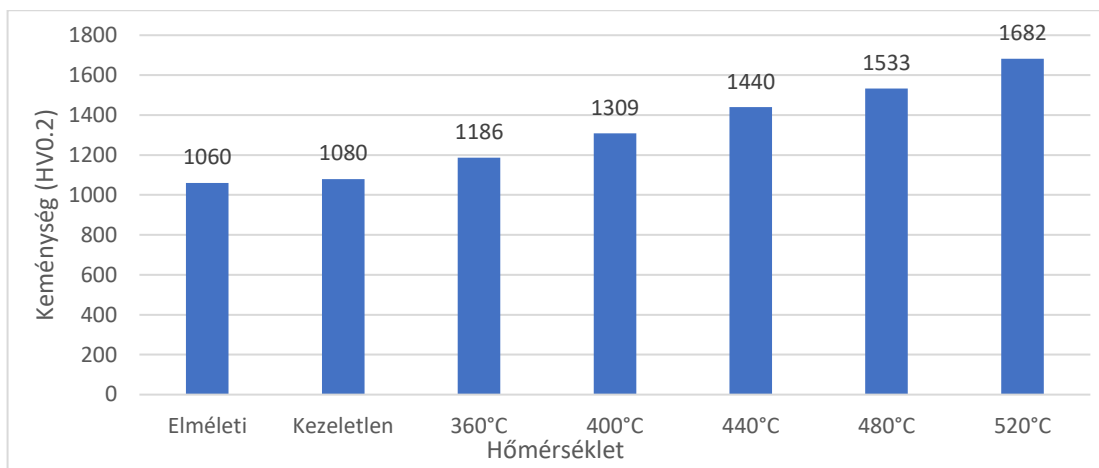
42. Ábra tömegarányos összetétel az idő függvényében

A diagrammon megfigyelhető a felületbe jutott nitrogén mindkét esetben több mint a kétszeresére növekedett mindössze 3 óra eljárási idő növelésével. A növekedett nitrogén tartalom a felületben mindenképpen mélyebb diffúziós rétegre enged következtetni, tekintettel arra, hogy a hosszabb eljárási idő alatt a nitrogén mélyebb rétegekbe volt képes jutni. Megemlítendő viszont az a tény, hogy jellemzően a nitridálás során 7% felszíni nitrogén tartalom mellett már jellemzően tapasztalunk kéne vas-nitridekből álló vegyületi réteg jelenlétét. Ez utóbbit sem a fémmikroszkóppal, sem a pásztázó elektron mikroszkóppal végzett vizsgálatok során nem tapasztaltunk. Megoldást jelenthet erre a problémára az a tény, hogy az általam használt gyorsacél ötvözőinek nitridképződéshez szükséges szabadentalpia-változása jelentősen kisebb, így tekintettel az acél relatíve kicsi vas tartalmára és az ötvözők nitrogén iránti nagy affinitására, a gyorsacél minta felületén vas-nitridek helyett az ötvözők nitridjei keletkeztek, amelyeket nem összefüggő vegyületi zónaként, hanem kiválásokként figyelhetünk meg. Ezen nitridek beazonosításához további vizsgálatokra van szükség.

## 6.5 A mikrokeménységmérés eredményei

### 6.5.1 A felületi keménység vizsgálata a hőmérséklet függvényében

Az EDS vizsgálat során bebizonyosodott, hogy a nitridálási eljárás sikeres volt, a diffúziós réteg létrejött és nagyobb hőmérsékleten a vegyületi réteg kialakítása is lehetséges. Az eljárás gyakorlati hasznának megállapításához azonban elkerülhetetlen az egyes paraméterű eljárások keménységnövelő hatásának megállapítása. A felületi keménységmérés eredményeit a következő táblázatban gyűjtöttem ki, valamint kiegészítettem egy kezeletlen próbatest felületi keménységével és a gyártó által megadott elméleti keménységgel (43. ábra):



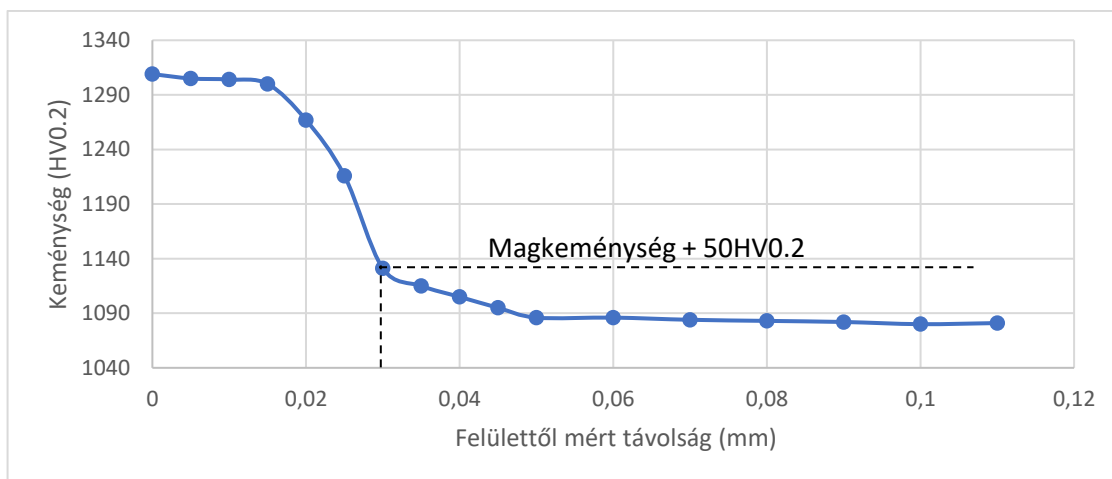
43. Ábra: Hőmérséklet hatása a felületi keménységre (5 óra)

A 7.táblázat alapján látható, hogy már kis hőmérsékleten is jelentős, akár ~10%-os keménységnövekedést is tapasztalhatunk, mindössze 160 °C-kal nagyobb hőmérsékleten pedig ez az érték akár 55 %-ra is növekedhet.

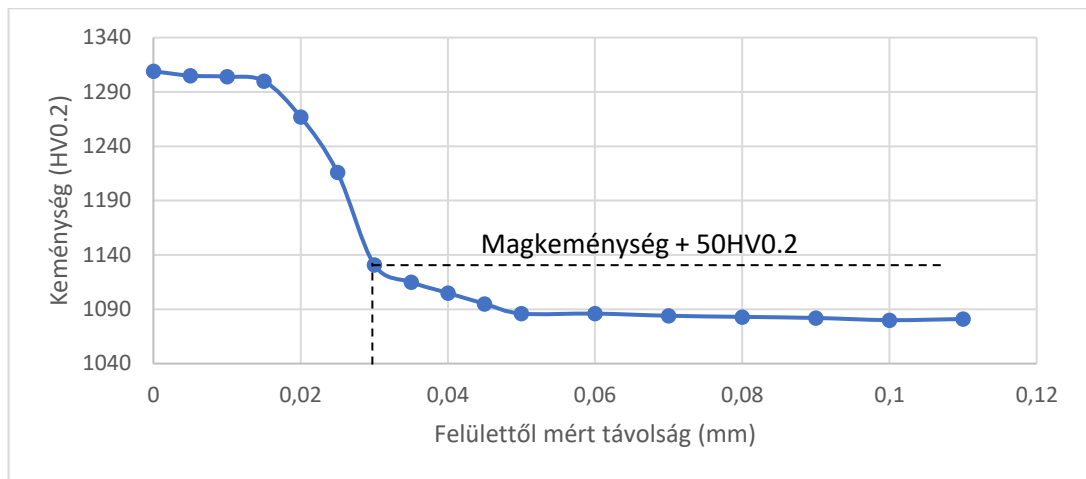
7. táblázat: A keménységnövekedés összehasonlítása

|        | Mag keménység<br>(HV0.2) | Felületi keménység<br>(HV0.2) | Keménység növekedés<br>(%) |
|--------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 360 °C | 1080                     | 1186                          | 10                         |
| 400 °C | 1081                     | 1309                          | 21                         |
| 440 °C | 1091                     | 1440                          | 32                         |
| 480 °C | 1077                     | 1533                          | 42                         |
| 520 °C | 1085                     | 1682                          | 55                         |

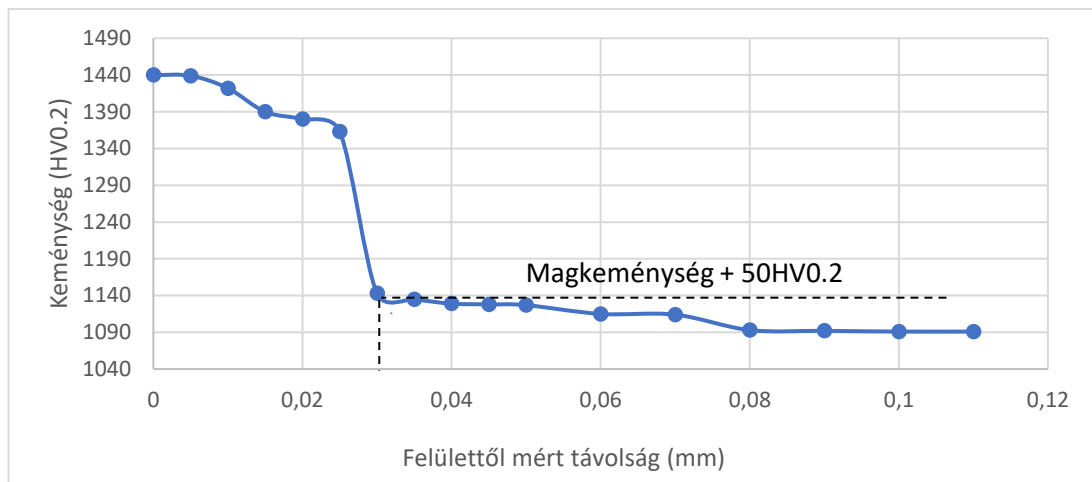
Tekintettel arra, hogy mikroszkopikus úton nem lehetséges meghatározni a diffúziós réteg vastagságát a korábban ismertetett módon a keménységmérés segítségével kívánom meghatározni a kialakult rétegvastagságokat (44., 45., 46., 47., 48., 49. ábra).



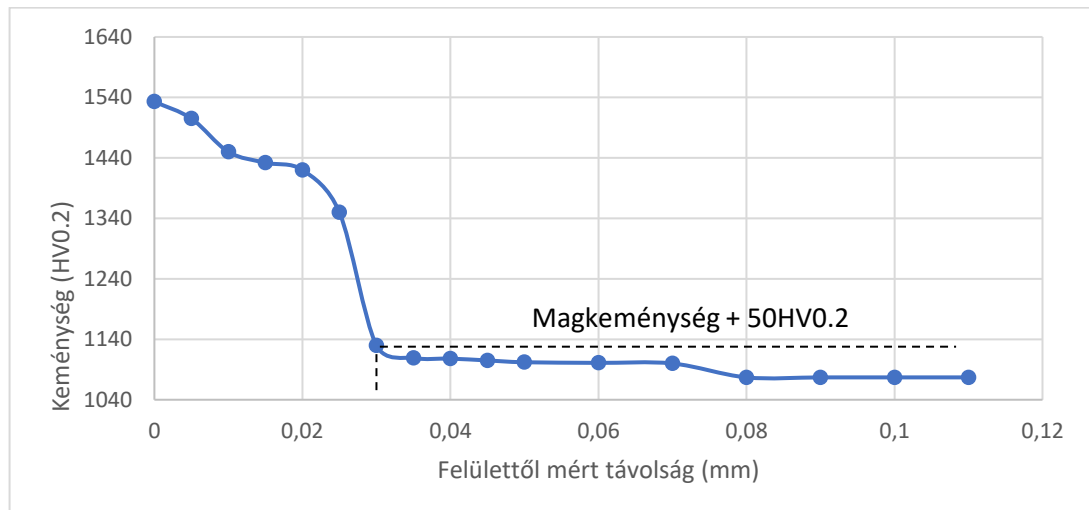
44. Ábra: 360°C-on nitridált minta keménységi profilja (5 óra)



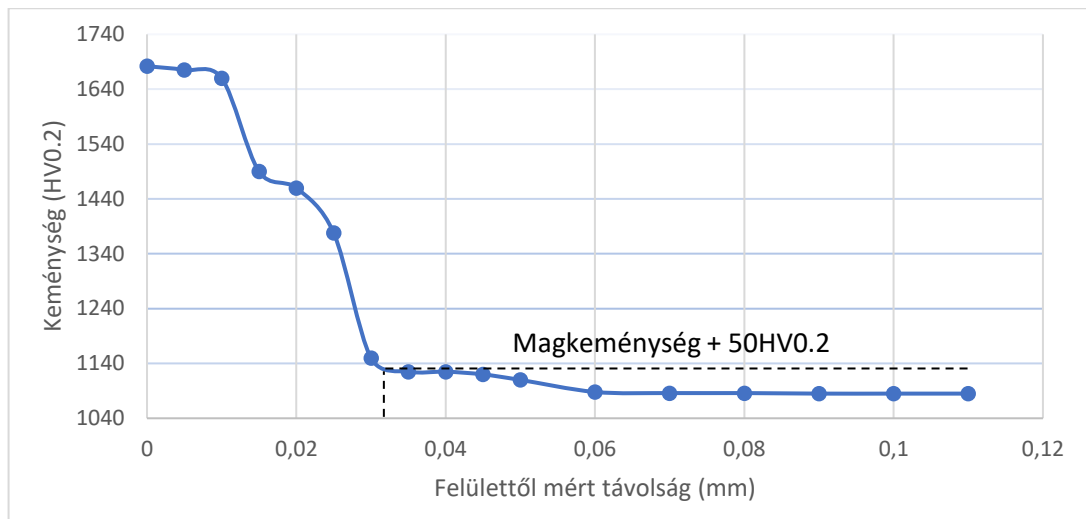
45. Ábra: 400°C-on nitridált minta keménységi profilja (5 óra)



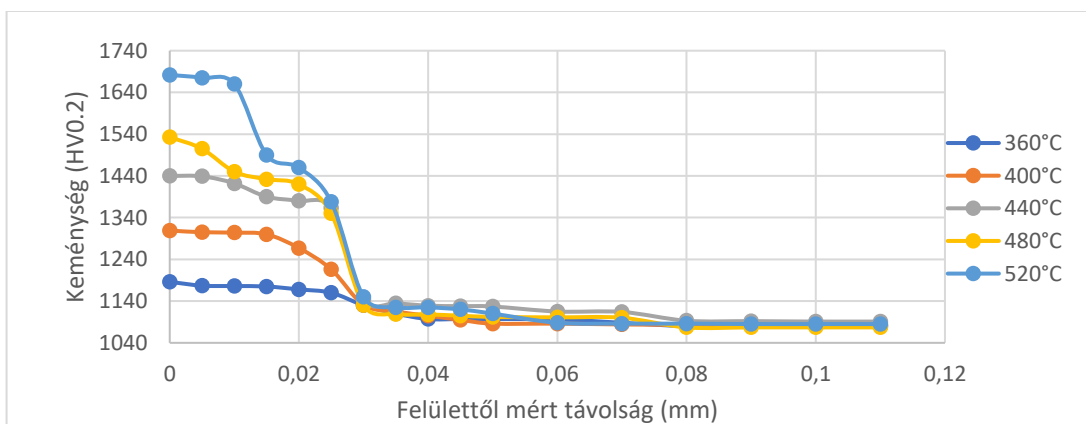
46. Ábra: 440°C-on nitridált minta keménységi profilja (5 óra)



47. Ábra: 480°C-on nitridált minta keménységi profilja (5 óra)

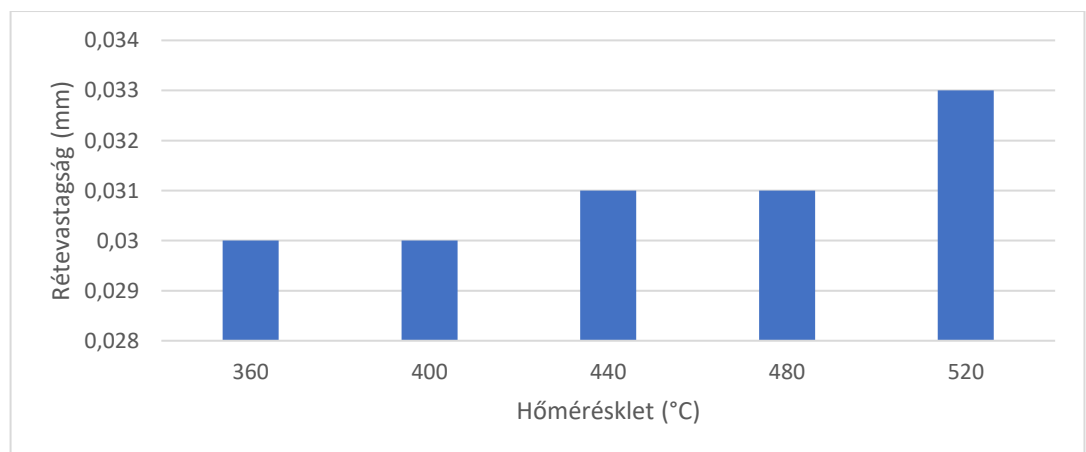


48. Ábra: 520°C-on nitridált minta keménységi profilja (5 óra)



49. Ábra: A keménységi profilok összesített diagramja (5 óra)

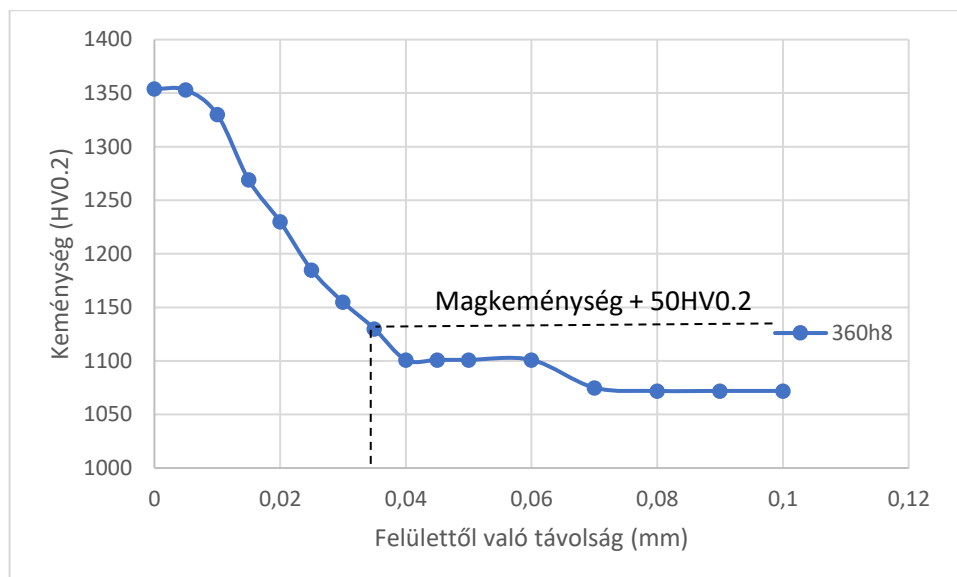
A vizsgálatok során elmondható, hogy habár nem túl nagy mértékben, de a nitridálási hőmérséklet növeli a kialakult diffúziós zóna vastagságát (50. ábra).



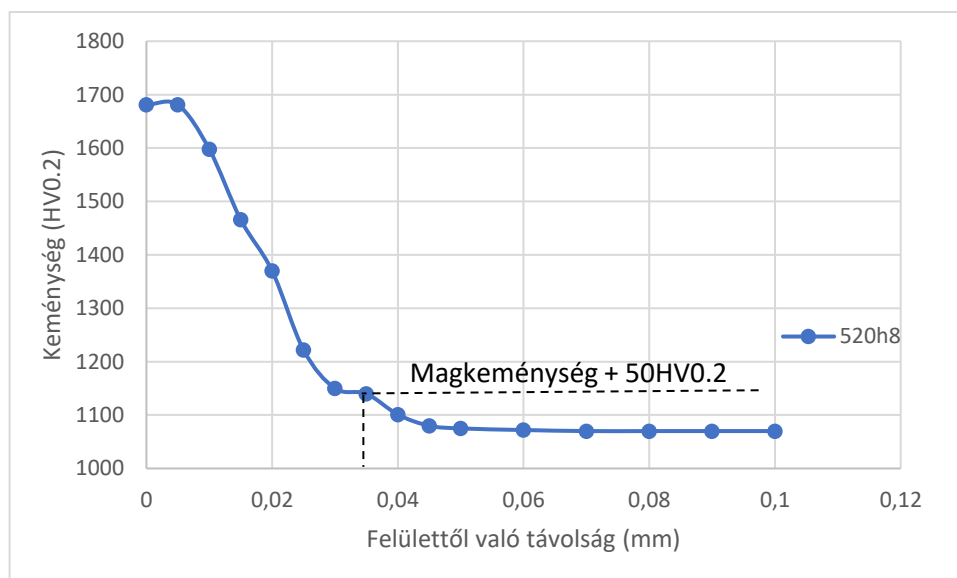
50. Ábra: A kialakult rétegvastagságot (5 óra)

### 6.5.2 A felületi keménység vizsgálata az idő függvényében

A korábbi vizsgálatokhoz hasonlóan meghatároztam a hosszabb időn végzett eljárások keménységi profiljait is és a korábban ismertetett módszertan alkalmazásával kijelöltem a kialakult rétegvastagságokat (51., 52. ábra):



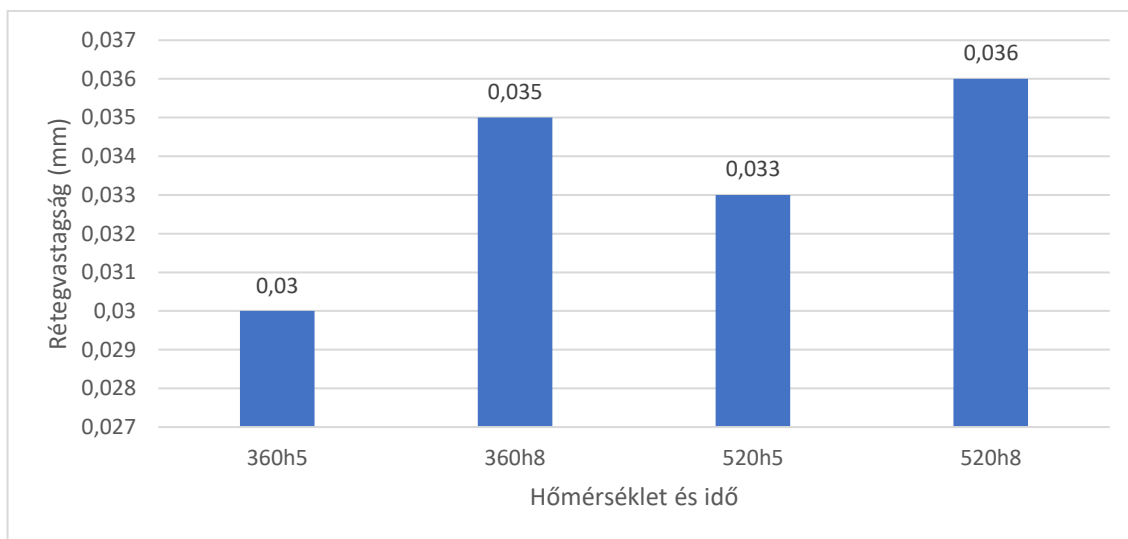
51. Ábra: A keménységi profil a 360°C-on, 8 órán keresztül nitridált minta esetén



52. Ábra: A keménységi profil az 520°C-on, 8 órán keresztül nitridált minta esetén

A két keménységi profilon megfigyelhető, hogy a kisebb hőmérsékleten, de hosszabb időn végzett vizsgálat során jelentős növekedést tapasztalhatunk a felületi keménységben. A nagyobb hőmérsékleten végzett vizsgálatok során azonban a kialakult felületi keménység közel ugyanakkora. A jelenség magyarázható azzal, hogy a kisebb hőmérsékleten lassabban zajló, nitrid-képző folyamatok, a hosszabb rendelkezésre álló idő alatt több nitridet tudott képezni a felületen, amely növelte a felületi keménységet, míg a nagyobb hőmérsékleten zajló nitridálás során olyan intenzíven zajlott a folyamat, hogy már a rövidebb idejű kezelés is elégségesnek bizonyult a lehetőségekhez mérten elérhető legnagyobb felületi keménység kialakulásához, így a hosszabb rendelkezésre álló idő, már nem játszott szerepet.

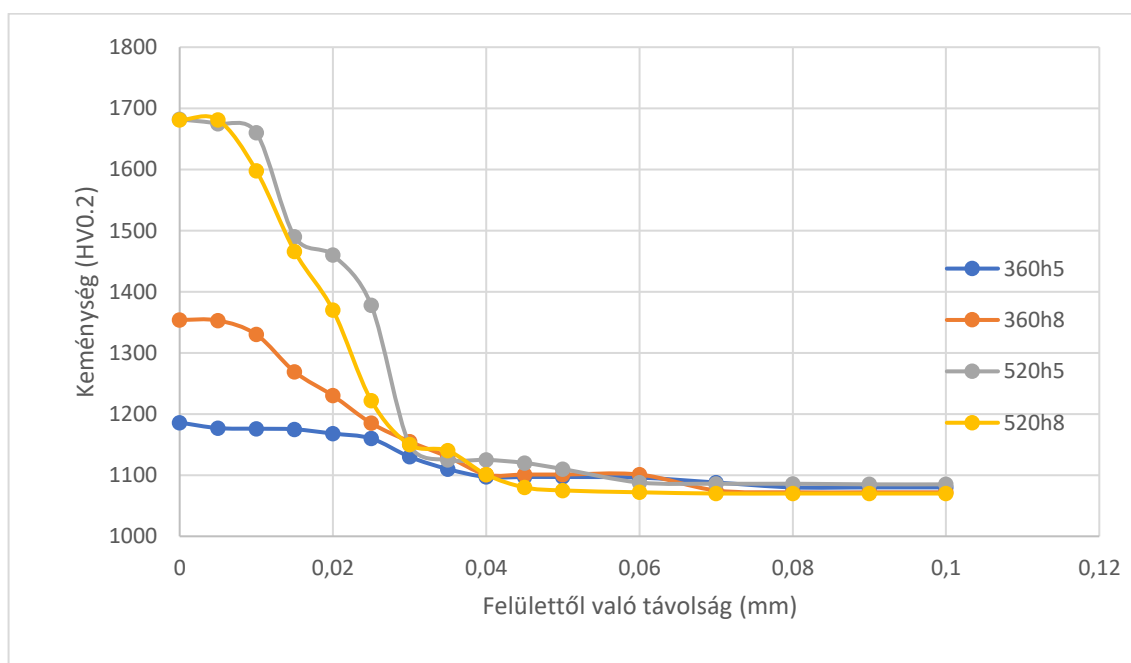
A keménységi profilok alapján meghatározott rétegvastagságokat a következő ábra (53. ábra) szemlélteti, összehasonlító jelleggel ábrázolva az azonos hőmérsékleten végzett, rövidebb idejű vizsgálatok eredményeivel:



53. Ábra: Kialakult rétegvastagságok az idő függvényében

Megfigyelhető, hogy a növelt eljárási idő jelentősen növelte a kialakult diffúziós réteg vastagságát kisebb hőmérsékleten, ugyan akkor nem növelte hasonló mértékben a magasabb hőmérsékleten végzett eljárás során.

Az eltérő idő alatt végzett vizsgálatok keménységi profiljait a következő ábra szemlélteti összehasonlító jelleggel (54. ábra):



54. Ábra: A keménységi profilok az idő függvényében

## 7. Összegzés

### 7.1 Eredmények összefoglalása

A tömegmérés során bebizonyosodott, hogy a nitridálás sikeres volt ugyanis a különböző próbatestek különböző mértékű tömegnövekedést mutattak (41. ábra). Tekintettel arra, hogy az emelt hőmérséklet elősegíti a diffúziós folyamatot, feltételezhető, hogy a nagyobb mértékű diffúzió következménye volt a nagyobb mértékű tömegnövekedés. Következtethető tehát, hogy a gyorsacél próbatesteken már az kis hőmérséklet is kialakított legalább diffúziós réteget. Emelt idejű nitridálás mellett, a diffúzióra rendelkezésre álló hosszabb idő okán jelentősebben növekedett a próbatestek tömege, így vastagabb nitridált réteg kialakulását feltételezhetjük. A fémmikroszkóppal végzett vizsgálatok során több marószer hatását is vizsgáltam. Megállapítható, hogy a 2 %-os nitál rövid marási időnél nem alkalmas egy erősen ötvözött martenzites szerkezetű fém szövetszerkezetének felfedésére. A Beraha II-es típusú marószer alkalmasnak bizonyult viszont, ami már 7 másodperces marási idő alatt szövetszerkezeti vizsgálatokhoz alkalmas felületet alakított ki. Sajnálatos tapasztalat, hogy az általam alkalmazott beágyazási módszer nem bizonyult megfelelőnek a nitridált gyorsacél előkészítésére, így hasznos tapasztalat, hogy a jövőben mindenképpen rézlapos megfogás alkalmazása lesz szükséges. Noha a fémekben jelenlévő kiválásokat mindegyik marószer felfedte, nitridált vegyületi rétegre vagy diffúziós zónára utaló elszíneződést egyik fémeken sem tapasztaltunk. Ellentétben a minta nem megfelelő beágyazása miatt kialakult egy összefüggő réteggel könnyen összetéveszthető lekerekedés. A pásztázó elektronmikroszkóppal végzett hőmérséklet függő vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy a próbatesteken vegyületi réteg nem alakult ki. Ez a jelenség minden bizonnyal az kis hőmérsékletnek és az acél jellegének tulajdonítható. Valamennyi próbatestre megállapítható, hogy a szemcseméret és kiválások eloszlásának szempontjából inhomogén. Az idő növelésével hasonlóképpen nem tudunk vegyületi réteget kialakítani. Az EDS vizsgálatok során bebizonyosodott, hogy mindegyik próbatesten végbement a diffúzió és kialakult a diffúziós réteg. A mérés során visszaigazolást kaptunk a tömegnövekedés során felmerült állításra, miszerint a hőmérséklet növekedése valóban növelte a diffúzióval felületbe jutott nitrogén mennyiségét. Az 520 °C-hoz tartozó érték kisebbnek bizonyult a korábbi mérésnél, ennek oka lehet többek között, hogy a megnövekedett hőmérsékleten intenzívebben zajló diffúzió miatt a felület közelében kevesebb nitrogén maradt. Az idő növelésével a felületbe jutott nitrogén tartalma jelentősen növekedett. A hőmérsékletfüggés szerinti mikrokeménységmérések során megállapítottuk a próbatestek abszolút felületi keménységét. A mérés eredményei alapján belátható, hogy a nitridálással kialakított felület keménysége arányosságban van a nitridálás hőmérsékletével és

kijelenthető, hogy az aktív ernyős plazmanitridálással gyorsacél próbatesteken már kis hőmérsékleten is jelentős mértékű keménységi növekedést érhetünk el. Érdeemes kiemelni viszont, hogy a nagymértékű keménységnövekedés nem feltétlenül a nitridálásnak köszönhető, sokkal inkább az erős nitridképző ötvözőknek. Valamennyi grafikon jelleghelyesen követi egy nitridált próbatest keménységi profilját és egyértelműen látszik a nitridálási hőmérséklet keménységre gyakorolt hatása. A rétegvastagságot a kutatómunkámban kifejtett módon a magkeménység alapján határoztam meg. A vizsgálat alapján megállapítható, hogy a nitridálási hőmérsékletnek növelésével minimálisa ugyan, de növelhetjük a nitridált kéreg vastagságát. Az idő növelésével az alacsonyabb hőmérsékleten végzett eljárás során a felületi keménység növekedését tapasztaltunk, míg a magasabb hőmérsékletű minta felületi keménysége nem változott az idő növelésével. A kialakult réteg vastagsága ugyan akkor az idő növelésével mind két esetben jelentősen növekedett. Ily módon kijelenthető, hogy már kis hőmérsékleten kívánatos keménységi tulajdonságú és rétegvastagságú nitridált réteg alakítható ki gyorsacélokon aktív ernyős plazmanitridálási technológiával a megfelelően megválasztott hőmérséklet és idő mellett.

## 7.2 A vizsgálatok során elért eredmények összesítése:

A vizsgálatok alapján a következő ténymegállapítások tehetők:

- A gyorsacéloknak aktív ernyős plazmanitridálása során már kis hőmérsékleten is növelhető a felületi keménység, míg nagyobb alkalmazott hőmérséklet esetén a keménységnövekedés értéke jelentősen nagyobb lesz. Az idő növelésével nagyobb hőmérsékleten nem, kisebbben viszont eredményesen növelhető a felületi keménység, a felületi nitrid kiválások következtében.
- A gyorsacéloknak nitridálásakor a hőmérséklet növelésével a rétegvastagság minimálisan növelhető, habár a legnagyobb vizsgálati hőmérsékleten elért réteg vastagsága is kicsinek számít. Az eljárási idő növelésével jelentősebben növelhető a kialakult réteg vastagsága. Feltételezhetően még hosszabb alkalmazott idővel kialakítható egy olyan keménységű és rétegvastagságú nitridált réteg, amely több mint megfelelő egy gyorsacél szerszám ipari alkalmazásához.
- A gyorsacél nagy ötvözőtartalma nagymértékben befolyásolja a kialakult felületi keménységet és az eljárás során kialakítható rétegvastagságot, előbbi pozitívan, míg utóbbit negatívan. A gyorsacéloknak nagy ötvözőtartalma vegyületi réteg nem alakítható ki aktív erős plazmanitridálással, 5-8 óra eljárási időtartam alatt, míg a diffúziós zóna már a legkisebb vizsgálati hőmérsékleten is létrejött.

## 8. Irodalomjegyzék

- Abdul-Hassein A.:** Nitriding of aluminium containing steel, Doctoral Thesis, 1984. The University of Leeds
- Arzamascov, B. N.:** Xumiko-termicseszkaja obrabotka metallov v aktivizirovannüh gazo-vüh szvedoh; Moszkva; Mosinosztrojenyje, 1979.
- 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)
- ASM Handbook**, Volume 16: Machining 51-59., Alan M. et al.: High.Speed Tool Steels
- ASM Handbook**, Volume 4: Heat Treating, ASM International, ISBN: 978-0-87170-379-8, 1991, p. 880-968.
- 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.
- Böhler:** S700 High Speed Steel, h. n., é.n.
- 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)
- D. Tabor:** The Hardness of Metals, Clarendon Press, Oxford (1951).
- Dankházi Z.:** Energia-diszperzív Röntgen Elemanalízis, ELTE kutatóegyetem, Budapest (2016)
- de Ataíde A. R. P.;** Alves Jr. C.; Hajek V.; Leite J. P.: Effects during plasma nitriding of shaped materials of different sizes, Surface and Coatings Technology, Vol. 167., 2003., No. 1., p. 52-58., ISSN 0257-8972.
- Dearnley P. A.;** Bell T.; Hombeck F.: Plasma Assisted Treatements, Proc. Surface Modification Technologies VI., 1993, pp. 144-165.
- F.Z. Bouanis,** F. Bentiss, M. Traisnel, C. Jama: Electrochimica Acta, 54 (8) (2009) 2371-2378.
- Gallo S. C.,** Dong H.: On the fundamental mechanisms of active screen plasma nitriding, Vacuum 84 (2010) 321–325
- Guy A. G.:** Fémfizika; Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978.

- Havancsák K.**, Dankházi Z.: Pásztázó elektron mikroszkópia, ELTE Anyagfizikai Tanszék, Budapest, 2019
- Hubbard P.:** Characterisation of a Commercial Active Screen Plasma Nitriding System, PhD Thesis, RMIT University, Australia, 2007.
- Kidin I. N.** et al.: V.U.Z. Csernaja Metallurgija; 1977/1.; pp. 154-156.
- Kocsisné B. M.**; Szilágyiné B. A.: Duplex felületmódosító eljárások – kiemelten plazma-nitridálás és PVD eljárás kombinációja – autóipari alkatrészek kopásállóságának növelése érdekében, Miskolci Egyetem, Miskolc (2013)
- Kolozsváry 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.
- 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 ú, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 28(9) September 2019—5493, 2019
- Kovács D.**, Szabó A., The separation of  $\epsilon$ - and  $\gamma'$ -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)
- Li C. X.:** Active screen plasma nitriding – an overview, Surface Engineering 2010 Vol. 26, No. 1–2 135-141
- 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
- Minkevics A. N.** et al.: Metall. i Term. Obr. Met.; 1979/6.; pp. 36-40.
- 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.
- Ozbaysal K.**, Inal O. T., Romig A. D.: Ion-nitriding Behaviour of Several Tool Steel, Materials Science and Engineering, 1986, Vol 78., p. 179-191

- Posgay Gy.:** Felületi rétegek vastagságának méréséről, Anyagvizsgálók Lapja, Budapest (1994/2)
- Pye D.:** Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, ASM International, 2003, ISBN: 978-0871707918
- Réti T.;** Cseh M.; Petrich F.: Szerkezeti- és szerszámacélok termokémiai kezelései A3 hőmérséklet felett; X. Országos Hőkezelési Szeminárium, Miskolc-Tapolca, 1983. október 26-28.; pp. 91-128.
- Schäffer J.:** Hőkezelés fejezet a Balogh A.; Sárvári J.; Schäffer J.; Tisza M.: Mechanikai technológiák; c. egyetemi jegyzetből, Miskolci Egyetemi Kiadó, 2003.
- Shibata S.,** Miwa Y., Hanakawa K.: High-Strength Gears with High Accuracy by Combining New Steel and Ion Nitriding, Automotive Challenge in the 90's, Globalization, 6th International Pacific Conference, Seoul, 1991., p. 705-712.
- Thelning K.:** Steel And Its Heat Treatment, Második kiadás, Butterworths, 1984, ISBN 0-408-01424-5, p.492-544.
- Winter K-M.,** Kalucki J., Koshel D.: Process technologies for thermochemical surface engineering in Mittemeijer, E.J., Somers
- 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

## 9. Summary

Plasma nitriding is one of the most significant and widely used surface treatment methods today. However, in industrial applications, the efficiency of the process and the cost ratio of the process will always play a crucial role. Thus, improving the efficiency of the nitriding process should be a priority. In my research, I performed active screen plasma nitriding on five HS 10-4-3-10 high-speed steel specimens at five different low nitriding temperatures, as well as two additional studies with longer process times while trying to keep the additional nitration parameters uniform. Microstructural studies were performed on the cross-sections of the finished specimens, and their qualitative composition was determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy. Furthermore, I examined the efficiency of the method in terms of hardness on the cross-section and on the surfaces. During the SEM studies we established that the compound layer cannot be formed on the material used within the framework of the research by changing the time or the temperature, however, the formation of the diffusion zone is possible. The latter assumption was confirmed by energy-dispersive X-ray spectroscopy, the results of which clearly confirmed that diffusion was not only successful in all specimens, but that the amount of nitrogen diffused into the surface could be successfully increased with increasing temperature and time. As a final test, I performed microhardness tests both on the surface of the specimens and in their cross section. Surface hardnesses and layer thicknesses were determined during the test. Even the nitrided sample at the lowest temperature produced promising results: the surface hardness increased by about 10% and the thickness of the formed layer reached 30  $\mu\text{m}$ . However, it is important to note that the large increase in hardness is due not only to the efficiency of the process but also to the effect of the alloys in the metal. By slightly increasing the time, we were able to significantly increase the nitrided layer formed.

At the end of my dissertation, I summarized the achieved results and filtered logical conclusions, thus conducting a comprehensive research on the active screen plasma nitriding of high-speed steels.

Keywords: plazmanitridálás, aspn, nitridálás, aktív ernyős plazmanitridálás, gyorsacél, nitriding, plasmanitriding, active screen plasmanitriding