

Mechanizmy azotowania plazmowego spiekanych wyrobów metalowych o małej gęstości

EDWARD ROLIŃSKI, MIKE WOODS *

Mechanizm azotowania plazmowego polega na tworzeniu różnych substancji czynnych, wytwarzających atomy azotu reagujące z metalem. Rodzaj dostarczanego azotu zależy od warunków azotowania, a także od rodzaju obrabianego metalu. Azotowanie plazmowe produktów z proszków metali o małej gęstości (PM) powoduje powstawanie warstw, których grubość zależy od ciśnienia gazu stosowanego w procesie. Wyższe ciśnienie może powodować lokalnie głębszą penetrację powierzchni przez aktywne formy azotu powstałego ze związków amoniaku wytworzonych przez plazmę, natomiast niskie ciśnienie zmniejsza znacznie ten efekt. Mechanizm powstawania lokalnie grubszej warstwy wynika z obecności otwartych porowatości w powierzchni, ponieważ mogą one być penetrowane przez wytwarzane przez plazmę cząstki amoniaku. Te same porowatości nie mogą być penetrowane przez jony azotu utworzone w tym samym czasie, ponieważ ich średni wolny czas życia jest znacznie krótszy niż w przypadku amoniaku. W artykule przedstawiono badania eksperymentalne weryfikujące przedstawione wyżej zagadnienia.

WPROWADZENIE

Azotowanie plazmowe można prowadzić w typowym zakresie ciśnień $0,05 \div 0,5$ MPa, w zależności od konfiguracji geometrycznej produktu. Gdy proces jest wykonywany przy niskim ciśnieniu, przeważają głównie jony N_2^+ i N^+ oraz aktywne atomy azotu *in statu nascendi* powstające w plazmie [1, 2, 4, 8, 9]. Te wysokoenergetyczne jak również neutralne jony zderzają się z powierzchnią powodując jej rozpylanie, a także adsorpcję atomów azotu, co w efekcie prowadzi do azotowania. Gdy proces jest przeprowadzany przy wyższym ciśnieniu, bardziej aktywne atomy azotu w stanie *nascendi* pochodzą również z jonów NH_x^+ i rodników generowanych w plazmie. W pracach [3, 7] wykazano, że plazmę azotującą można kontrolować poprzez pomiar stężenia rodników amoniaku utworzonych przez wyładowanie żarowe, podobnie jak ilość cząstek amoniaku poprzez kontrolowanie potencjału azotowania w gazie azotującym. W pracach [6, 7] wykazano, że wzrost ciśnienia gazu prowadzi do zwiększenia ilości cząstek amoniaku – rys. 1.

Zjawisko to może być szczególnie ważne w przypadku azotowania spiekanych wyrobów metalowych o małej gęstości (PM). Amoniak powstający w plazmie może powodować efekt azotowania gazowego. Ogólnie rzecz biorąc, materiały o małej gęstości nie powinny być azotowane gazowo, ponieważ amoniak może przenikać całą mikrostrukturę stopu poprzez połączone ze sobą porowatości powodując jego kruchość [5, 6].

Gdy ciśnienie jest niskie, wymienione różnice spektralne w składzie plazmy mogą powodować typowy efekt azotowania plazmowego cząstek stałych i powstawanie warstwy o jednolitej grubości. Przy wysokim ciśnieniu, typowym efektem azotowania gazowego jest powstawanie znacznie grubszej i niejednorodnej warstwy.

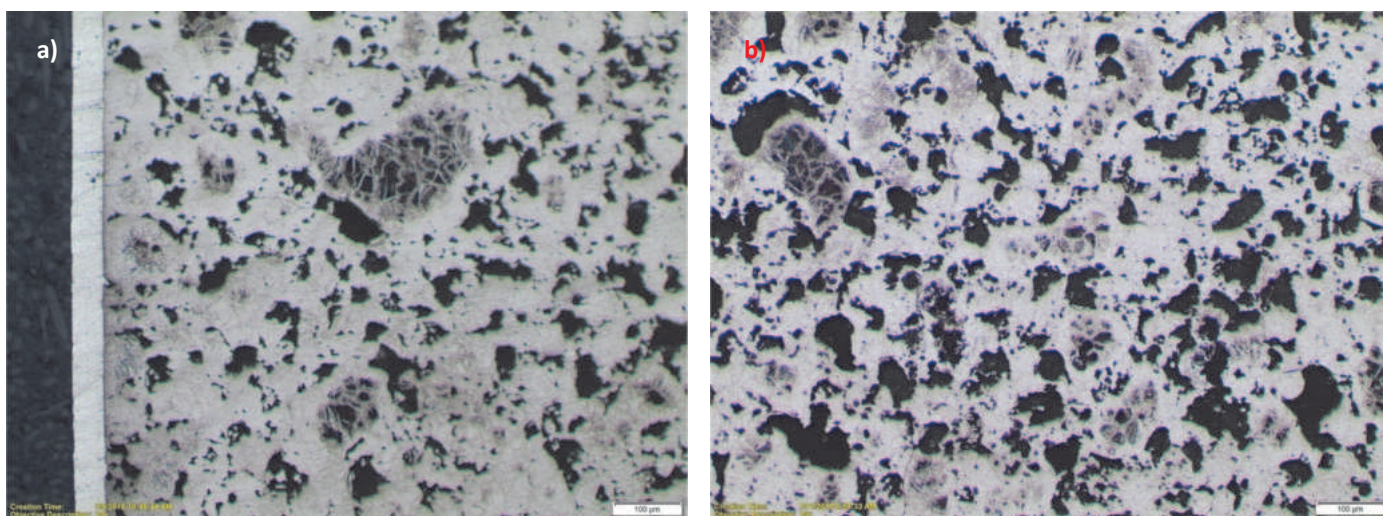
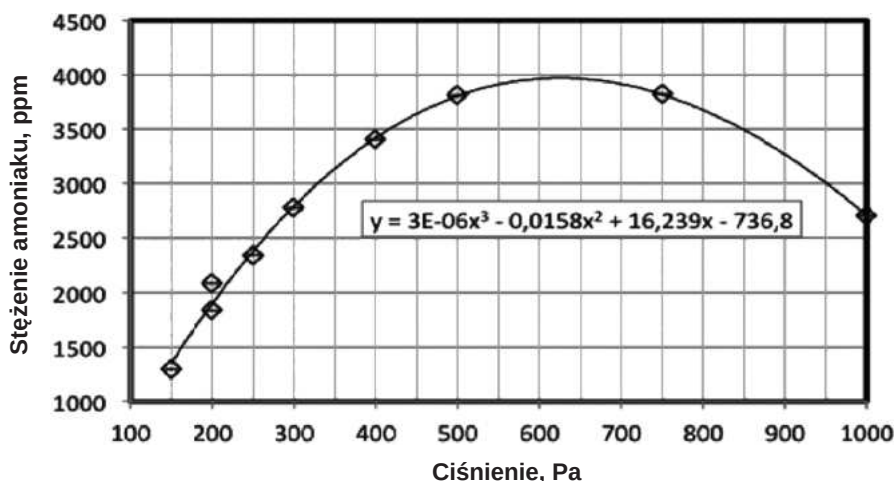
W celu zademonstrowania poprawności powyższych założeń, przeprowadzono kilka różnych procesów plazmowych, jak również proces z konwencjonalnym gazem, na typowych próbkach stopu o małej gęstości ($6,8 \div 7,3$ g/cm³).

PROCEDURA BADAWCZA

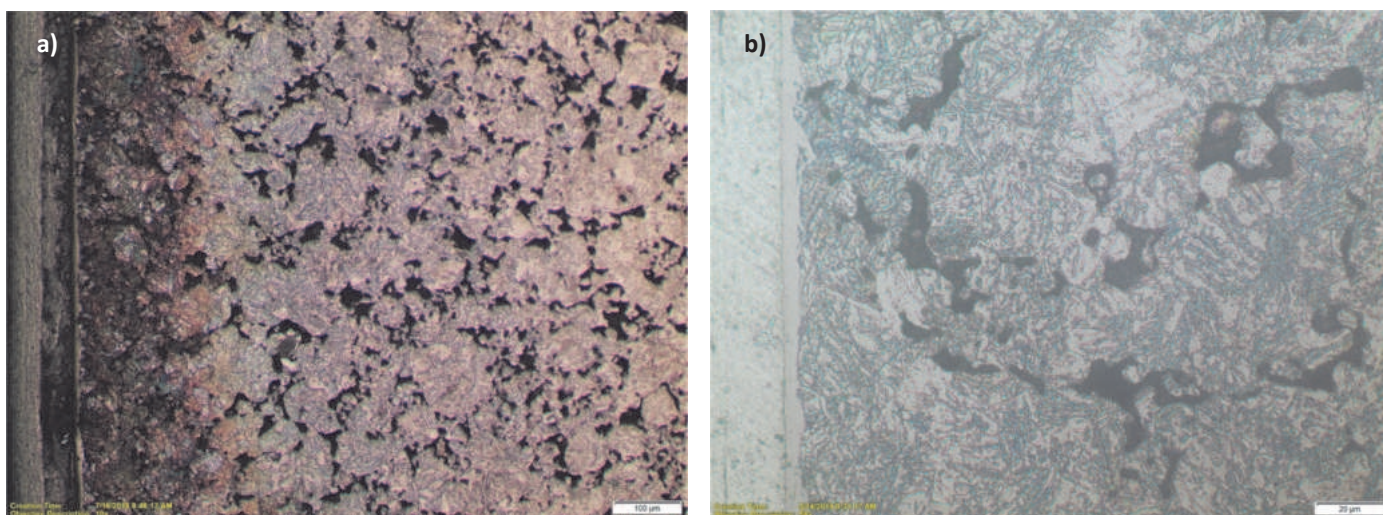
W eksperymentach wykorzystano próbki cząstek stałych wykonane z prefabrykowanej stali niskostopowej FL-4405 (0,4 ÷ 0,7% C, 0,75 ÷ 0,95% Mo, 0,05 ÷ 0,03% Mn) o gęstości 7,1 g/cm³. Procesy plazmowe przeprowadzono na zewnątrz w temperaturze 565°C w mieszaninie $N_2:H_2 = 3:1$ z 2% zawartością metanu w systemie plazmy impulsowej. Przed azotowaniem, wszystkie płyny stosowane w procesie formowania próbek zostały usunięte przez obróbkę termiczną. Próbę gazowego węgloazotowania prowadzono w temperaturze 570°C zgodnie ze znaną procedurą przelotowego azotowania stopów proszków o małej gęstości [5].

* Dr hab. inż. Edward Rolinski, dr inż. Mike Woods, Advanced Heat Treatment Corporation, Waterloo, Iowa, USA.

Rys. 1. Wpływ ciśnienia na powstawanie cząstek amoniaku podczas azotowania plazmowego. Parametry azotowania: temperatura: 520°C, przepływ gazu wlotowego 50 dm³/h, stosunek gazu wlotowego N₂:H₂ = 3:1, Pd: 100 μs, Pw: 200 μs [3]



Rys. 2. Mikrostruktura gazowo azotowanej próbki: a) obszar w pobliżu powierzchni, b) struktura rdzenia; trawiono 3% nitemem



Rys. 3. Mikrostruktura obszar blisko powierzchni plazmowo azotowanej próbki pod niskim ciśnieniem: a) przy powiększeniu 100×; b) przy powiększeniu 500×; trawiono 3% nitemem

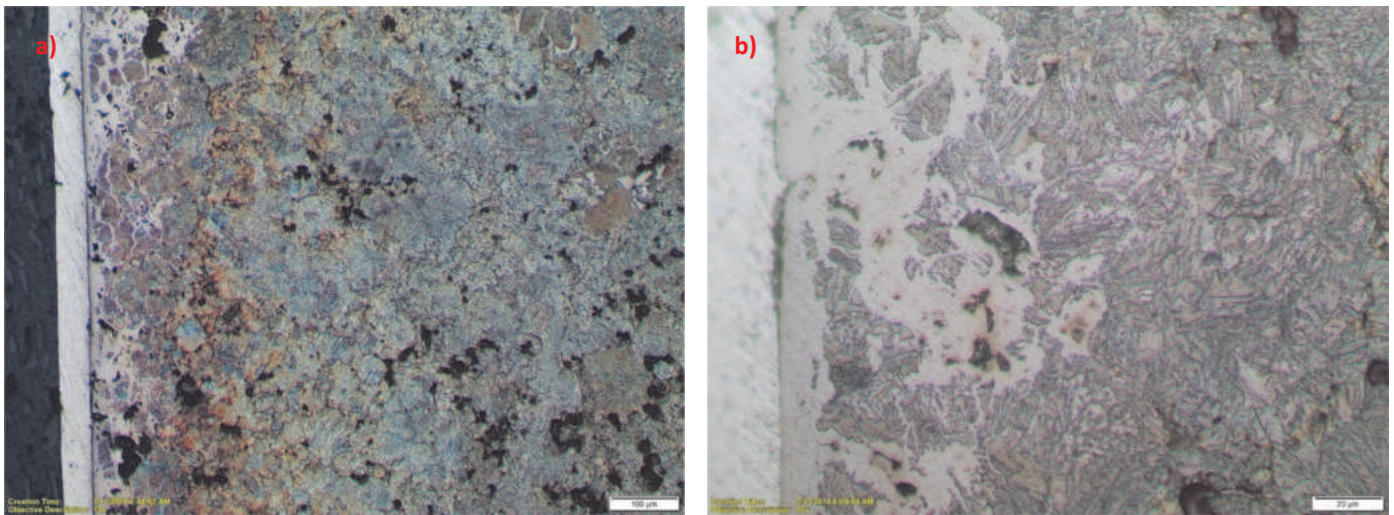
WYNIKI BADAŃ

Mikrostruktury azotowanych próbek przedstawiono na Rys. 2. Po lewej stronie próbki (Rys. 2a) umieszczono metalową folię dla lepszej retencji krawędzi. Parametry azotowania: Θ = 570°C, KN = 3,5; Kc = 0,1.

Na Rys. 2 jest widoczne, że azotowanie gazowe w amoniaku materiału PM o małej gęstości, daje całkowite nasycenie

warstwy przypowierzchniowej próbki z amoniakiem po jej azotowaniu przelotowym. W strukturze wewnątrz próbek widoczne są liczne pęknięcia na granicy ziaren.

Przeciwnie, w azotowaniu plazmowym pod niskim ciśnieniem (p = 75 kPa) wytworzyła się dobrze widoczna, ciągła struktura typowego związku, strefa utworzona w taki sam sposób, jak występująca w stanie stałym, nieporowatej stali – Rys. 3.



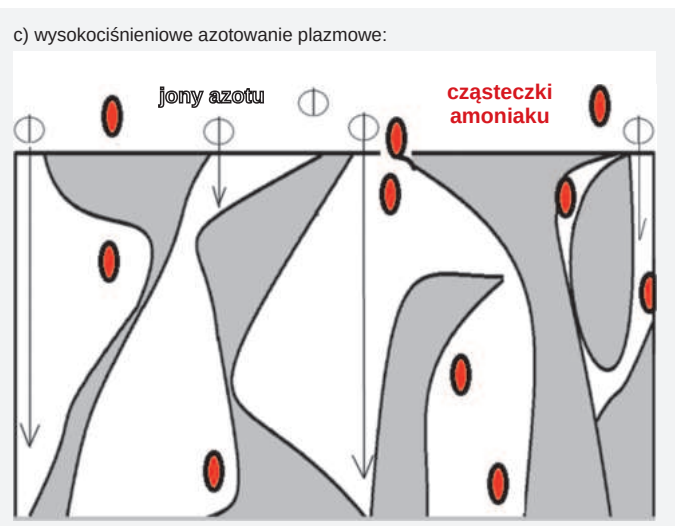
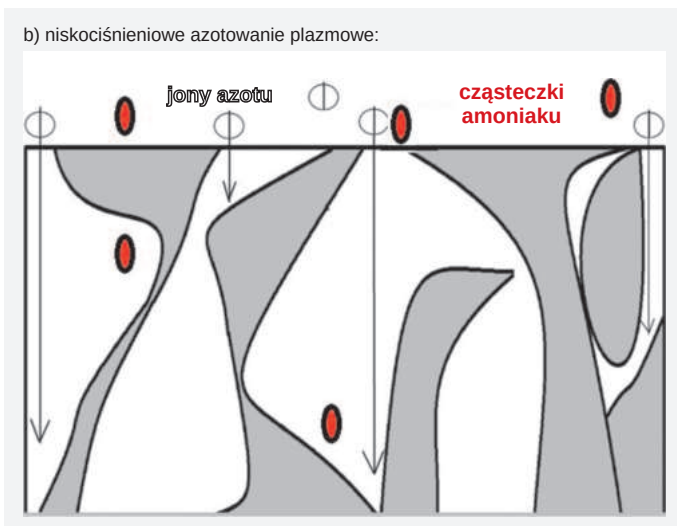
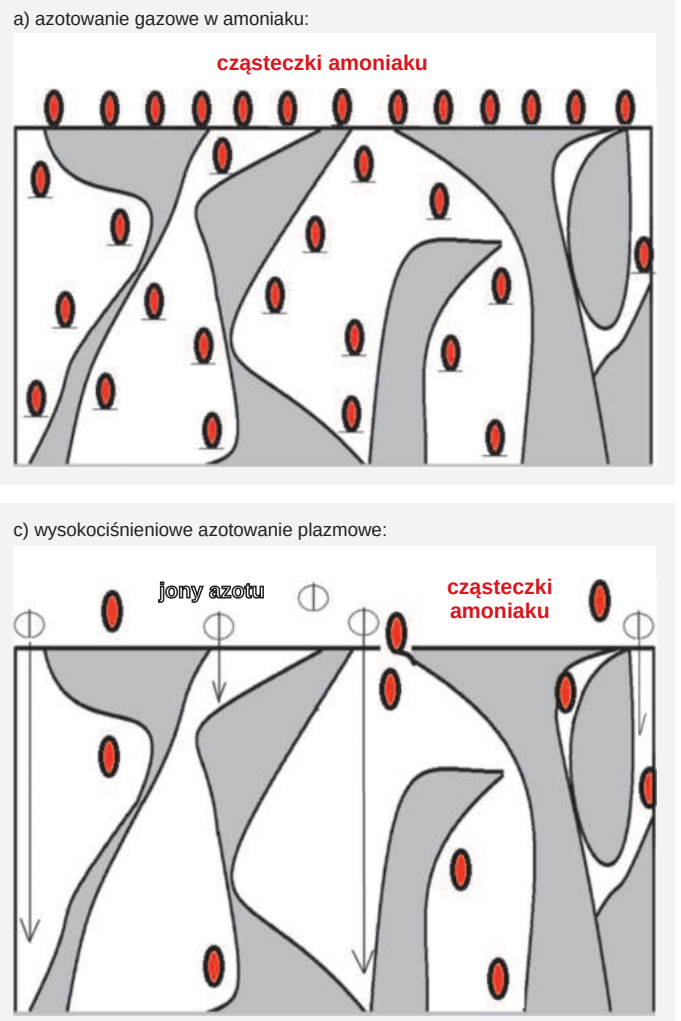
Rys. 4. Mikrostruktura plazmowo azotowanej próbki pod wysokim ciśnieniem, obszar blisko powierzchni: a) przy powiększeniu 100x; b) przy powiększeniu 500x; trawiono 3% nitałem

Parametry azotowania: $\Theta = 565^{\circ}\text{C}$, $p = 75 \text{ kPa}$. Dla lepszej retencji krawędzi, po lewej stronie umieszczono metalową folię. Wewnętrzna mikrostruktura próbki jest wolna od warstwy azotowanej i nie wykazuje żadnych pęknięć.

Badanie azotowania plazmowego przeprowadzone pod wysokim ciśnieniem ($p = 0,35 \text{ MPa}$) dało zróżnicowane

wyniki. Utworzona warstwa jest postrzegana jako znacznie grubsza i niejednolita. Jej grubość lokalnie jest bardzo duża. Występujący w plazmie amoniak przeniknął otwarte porowatości powierzchni znacznie głębiej niż w poprzednim eksperymencie. Wewnętrzna struktura próbki jest jednak nadal wolna od azotowanej warstwy i nie wykazuje żadnych widocznych pęknięć – Rys. 4.

Rys. 5. Model azotowania gazowego i plazmowego cząstek stałych: a) azotowanie gazowe w amoniaku, b) i c) azotowanie plazmowe, odpowiednio: przy niskim i wysokim ciśnieniu



Parametry azotowania w opisywanym przypadku: $\Theta = 565^{\circ}\text{C}$, $p = 0,35 \text{ MPa}$. Podobnie jak w poprzednich przykładach, po lewej stronie, dla lepszej retencji krawędzi umieszczono metalową folię.

INTERPRETACJA WYNIKÓW I PODSUMOWANIE

Proszek metalowy o małej gęstości pozwala na prawie nieograniczoną penetrację jego wewnętrznej mikrostruktury przez cząsteczki amoniaku. Rezultaty azotowania gazowego próbki pokazano na Rys. 2. Skutki uboczne takiego niepożądanego oddziaływania amoniaku są zazwyczaj katastrofalne dla wytrzymałości. Jest on czynnikiem prowadzącym do pęknięcia, a w dłuższym czasie powodującym kruchość materiału.

Azotowanie plazmowe identycznego materiału może prowadzić do częściowej penetracji ziaren blisko powierzchni przez cząsteczki amoniaku i rodniki NH_x utworzone z mieszaniny azotu i wodoru przez procesy jonizacji, kolizji i rozpylania na powierzchnię katody. Wiadomo, że zwiększenie ciśnienia cząstkowego azotu o około 50% w procesie powstawania plazmy zwiększa ilość cząstek amoniaku [3, 7]. Podobny efekt uzyskuje się również, gdy całkowite ciśnienie mieszaniny gazowej, a zatem ciśnienie cząstkowe azotu, jest zwiększone. Z tego powodu azotowanie plazmowe przy wyższym ciśnieniu powoduje powstawanie lokalnie grubszej warstwy azotowanej, niż przy niższym ciśnieniu gazu, patrz Rys. 3 i 4.

Obserwacje z badań posłużyły do opracowania graficznego modelu azotowania plazmowego materiału cząstek stałych o małej gęstości – Rys. 5.

Gdy azotowanie gazowe jest stosowane w odniesieniu do cząstek stałych o małej gęstości, amoniak może wnikać na znaczą głębokość – Rys. 5a. Praktycznie, zjawisko to można zaobserwować gdy eksperyment jest prowadzony z próbkami o grubości 10÷20 mm. Po uderzeniu w betonową podłogę tak obrobione próbki rozpadają się liczne małe kawałki.

Schematyczne przedstawienie zachodzącej reakcji azotowania podczas procesu plazmowego przedstawiono na Rys. 5b i c. Elektrycznie zjonizowane jony mogą poruszać się w przybliżeniu prostopadle do powierzchni i są neutralizowane po pierwszych zderzeniach z materiałem. Dlatego mogą przenikać tylko te w tych ubytkach (porowatościach), które są otwarte na powierzchni. Z drugiej strony, cząsteczki amoniaku utworzone w plazmie mają znacznie dłuższe pośrednie czasy i wolne ścieżki (amoniak jest wykrywany nawet w pompie próżniowej na wylocie systemu), a dzięki temu może przenikać w tych porowatościach znacznie głębiej niż jony lub aktywne atomy azotu przed całkowitym rozkładem cząstek na azot i wodór. W rezultacie, ponieważ ilość amoniaku wytwarzanego w plazmie zależy od stosowanego ciśnienia [6, 7], warstwa utworzona w elementach PM, przy wyższym ciśnieniu może być znacznie grubsza niż warstwa utwo-

rzona przy niższym ciśnieniu. Nasilenie tego efektu może zależeć również od lokalnej gęstości i jednorodności cząstek stałych.

LITERATURA

1. Danninger H., Dlapka M.: Heat Treatment of Sintered Steels-what is different? HTM J. Heat Treatm. Mat. 73 (2018) 3, pp. 117–130.
2. Hudis M.: Study of ion-nitriding. J. Appl. Physics 44 (1973) 4, pp. 1489–1496.
3. Klümper-Westkamp H., Gaus J.,-H., Bischoff S., Rohde J., Winter K.-M.: Neues kenn-zahlbasiertes Regelungskonzept für das kontrollierte Plasmanitrieren und nitrocarburieren. HTM J. Heat Treatm. Mat. 68 (2013) 5, pp. 208–213.
4. Rolinski E.: Plasma Assisted Nitriding and Nitrocarburizing of Steel and other Ferrous Alloys.. in: Mittemeijer E.J., Somers M.A.J. (eds.): Thermochemical Surface Engineering of Steels Woodhead. Publishing, Witney, UK, 2014, pp. 413–449.
5. Rolinski E., Konieczny A., Sharp G.: Nature of Surface Changes in Stamping Tools of Gray and Ductile Cast Iron During Gas and Plasma Nitrocarburizing. J. Mater. Eng. Perform. 18 (2009) 8, pp. 1052–1059.
6. Rolinski E., Sharp G., Brondum K., Peterson N.: P/M Turbo Charger and Armature Components: Plasma Nitriding and Nitrocarburizing to Reduce Friction Wear. Proc. SAE World Congress Detroit, Michigan, USA, 11-14.04. 2005, Paper 2005-01-0722, SAE International, Warrendale, PA, USA.
7. Skalecki M.-G., Klümper-Westkamp H., Hoffmann F., Zoch H., W., Bischoff S., Rohde J.: Plasma nitriding potential and a new modeling approach for plasma nitriding process control. Proc. 28th ASM Heat Treating Society Conference, 20–22.10.2015, Detroit, Michigan, USA, ASM Int., Curran Associates, Red Hook, NY, USA, pp. 325–328.
8. Walkowicz J.: Porównawcza ocena intensywności procesów azotowania jarzeniowego i gazowego na podstawie analizy zgodności składu fazowego warstw azotowych z układem równowagi Lehrera. Problemy Eksploatacji 48 (2003) 1, pp. 45–53.
9. Walkowicz J., Supiot P., Smolik J., Grushin M.: The influence of the N₂-H₂ mixture composition on the spectroscopic and temporal behavior of glow discharge characteristics in pulse-supplied nitriding processes. Surf. Coat. Technol. 180–181 (2004), pp. 407–412. ■