

Przemysłowe azotowanie jonowe elementów ze stali stopowej mikro TMS 80 przy różnych gęstościach mocy plazmy

EDWARD ROLIŃSKI, CHAD CLARK, MIKEL WOODS *

W artykule przedstawiono badania, w których Autorzy potwierdzają tezę, że w warunkach przemysłowych i w badanym zakresie gęstość mocy plazmy/prądu nie ma wpływu na głębokość warstwy azotowanej, w przypadku gdy pozostałe parametry azotowania są utrzymywane na stałym poziomie.

Wstęp

Kontrola procesu azotowania jonowego jest zazwyczaj oparta na temperaturze przedmiotu obrabianego, składzie mieszanki gazowej, ciśnieniu gazu, czasie azotowania, szybkości przepływu gazu, częstotliwości plazmy i współczynniku wypełnienia. Wiadomo również, że gęstość plazmy może mieć wpływ na grubość warstwy azotowanej, a w szczególności na strefę związku utworzoną na powierzchni [2÷7]. Jednak parametry plazmy, takie jak moc lub gęstość prądu, nie mogą być uważane za wartości, które można łatwo kontrolować podczas regularnego przetwarzania komercyjnego wsadu. Publikowane wyniki uzyskiwane były raczej w badaniach laboratoryjnych a nie przemysłowych. Literatura na ten temat jest raczej ograniczona i niejednoznaczna. A. Marciniak zbadał natomiast układy ścianek zimnych i wpływ gęstości mocy w zakresie od 0,61 do 1,16 W/cm² na głębokość ekranu i grubość strefy azotowanej w stali Nit135M i 3% Cr i doszedł do wniosku, że nie ma to wpływu na wyniki azotowania [5]. J. Conybear i B. Edenhofer przetestowali ten sam problem w układzie ze ścianką gorącą przy gęstości mocy od 0,23 do 0,87 W/cm², wykazując, że większa gęstość mocy powoduje zwiększenie grubości strefy w kilku stalach, w tym AISI 4140. Nie podano szczegółów dotyczących głębokości ekranu, ale wspomniano, że ten czynnik nie ma istotnego wpływu [1].

W zastosowaniach przemysłowych gęstość mocy jest zróżnicowana w zależności od systemu i zależy od wartości obciążenia, gęstości materiału, jego struktury, a także od trybu azotowania. W systemach bez dodatkowego ogrzewania – tak zwanych naczyńach o zimnych ścianach, gęstość

mocy można jednak kontrolować w bardzo ograniczonym zakresie, stosując tryb z wyłączonymi ekranami katody lub tryb z włączonymi ekranami katody.

Można spodziewać się, że sposób dostarczania ciepła do katody może mieć wpływ na powstawanie aktywnych form azotowych reagujących z katodą. Bilans cieplny można zapisać w następująco:

$$Q_c = Q_G + Q_{SR}$$

gdzie:

Q_c – ciepło dostarczone do katody,

Q_G – ciepło jarzenia plazmy

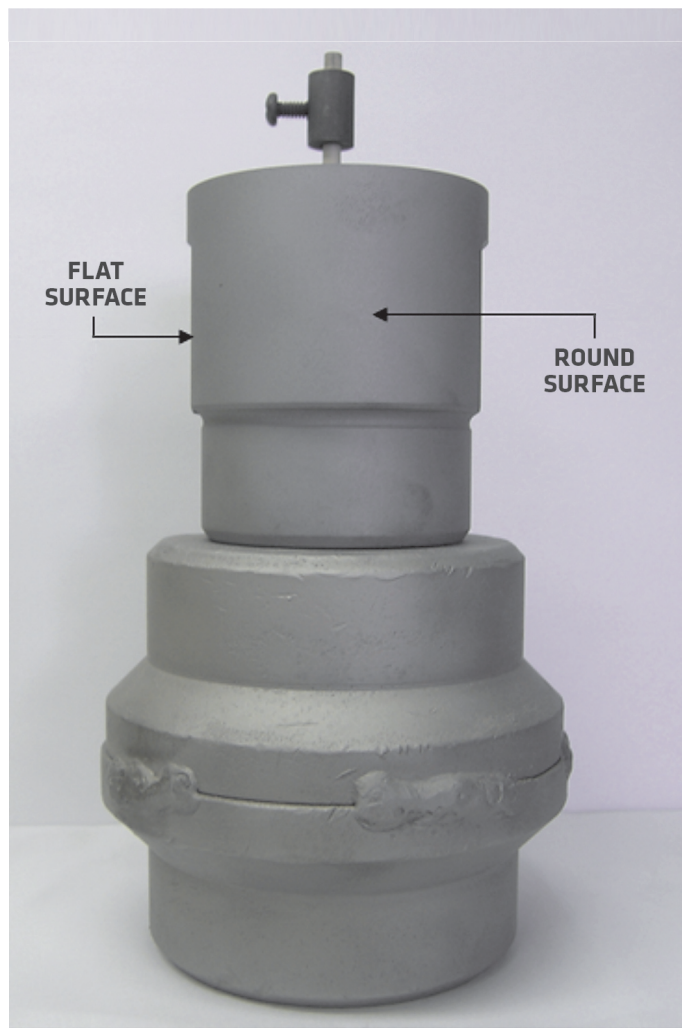
Q_{SR} – ciepło promieniowania osłony.

Tworzenie się aktywnych form cząstek azotu w wyniku wyładowania jarzeniowego, takich jak: jony N_2^+ , $N_xH_y^+$, aktywne atomy azotu, a także cząsteczki NH_3 , zależy od jego gęstości. Ponadto, ciepło dostarczane do katody bezpośrednio z plazmy Q_G , jest większe gdy dodane jest znaczące promieniowanie z osłon Q_{SR} . Większa intensywność wyładowania jarzeniowego na katodzie może dlatego zwiększyć ilość aktywnych cząstek azotu, co skutkuje grubszą strefą związku (strefą dyfuzji). Typowe ogrzewanie i azotowanie w systemie zimnej ściany wyposażonym w osłony katodowe pokazano na rysunku 1.

* Edward Roliński, Chad Clark, Mikel Woods – Advanced Heat Treat Corporation, Monroe, Michigan, USA.



Rys. 1: Podgrzewanie wstępne obciążonych wałów korbowych z ekranami katody



Rys. 2: Układ próbki wraz z ceramiką i rozdzielaczem

Głównym celem prezentowanych badań było sprawdzenie wpływu gęstości mocy na wyniki azotowania w poniższych dwóch trybach:

- ekrany katodowe wraz z podstawą zdejmowane są do azotowania jonowego w piecu przemysłowym – tylko baza,
- ekrany katody wraz z podstawą montowane są w piecu – baza i ekran.

Badania doświadczalne

Eksperymenty przeprowadzono w stałych temperaturach: 499°C oraz 460°C w atmosferze o zawartości 20% azotu i 80% wodoru, przy ciśnieniu 346 Pa i czasie azotowania 48 godzin. Szczegóły narastania w obydwóch przypadkach były identyczne, a przetwarzanie przeprowadzono z częstotliwością 7,143 kHz. Eksperymenty przeprowadzono w dwóch trybach: tylko baza oraz baza i ekran. Warunki badań zestawiono w Tabeli 1.

Próbki użyte do eksperymentu były częścią wału korbowego produkcyjnego („nosa”), który jest wykonany z ulepszonej mikrostopowej stali TMS 80. Obie próbki były piaskowane przed każdym cyklem. Każda próbka miała otwór o tej

Tabela 1. Temperatura i gęstość mocy plazmy w eksperymentach azotowania jonowego

Wielkość	Ekran włączony		Ekran wyłączony	
	499	460	499	460
Temperatura katody, °C	499	460	499	460
Temperatura ekranu, °C	382	340	< 220	–
Gęstość mocy plazmy, W/cm ²	0,4	0,3	0,6	0,5

samej głębokości 30,8 mm na termoparę, jak pokazano na rysunku 2.

Szczególną uwagę poświęcono upewnieniu się, że próbki i ich układ w naczyniu były identyczne we wszystkich testach i że jedyną różnicą między obiema grupami testów była różnica w gęstości mocy. Analiza danych z przebiegu potwierdziła, że oba eksperymenty były realizowane w lustrzanych warunkach.

Obie próbki pocięto w obszarze końca termopary i zbadano metalograficznie. W każdej próbce przetestowano dwa obszary: jeden określany jako płaska powierzchnia (*flat*

surface), a drugi – jako powierzchnia okrągła (round surface) – rys. 2. Mikrotwardość sprawdzono przy użyciu wgłębnika Knoopa i obciążeniu 200 G. W celu uzyskania lepszej wiarygodności statystycznej badań, w testowaniu każdej próbki brało udział dwóch techników. Dane dla każdej próbki przedstawiono na wykresach – rys. 3÷6, opracowanych przy użyciu programu statystycznego *TableCurve2D*. Do wykreślenia wszystkich wykresów użyto tego samego równania dopasowania krzywej: 8090 (*Asym Sigmoid*). Do wykreślenia przedziałów ufności i predykcyjnych, na wykresach zastosowano 95-procentowy poziom ufności statystycznej. Przedział ufności to obszar między dwiema niebieskimi liniami i dotyczy on oszacowania funkcji dopasowania. Przedział predykcji to obszar między dwiema różowymi liniami i dotyczy on danych. Całkowitą głębokość obudowy określono, stosując kryterium twardości rdzenia powiększone o 50 HK 0,2 w oparciu o profil twardości obliczony z równania najlepiej dopasowanego do danego zestawu danych.

Wyniki badań i dyskusja

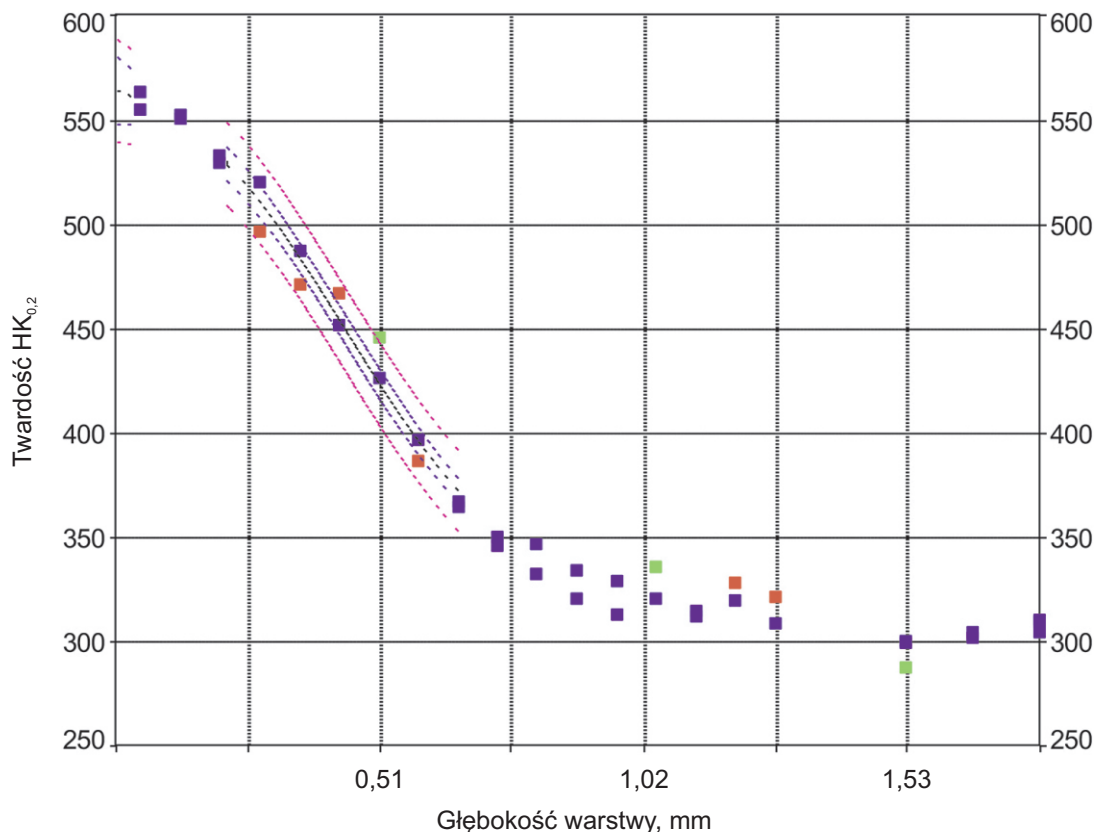
Dane dotyczące twardości przed i po obróbce dla obydwóch próbek przedstawiono w Tabeli 2. Pomierzono je na płaskich i okrągłych częściach próbek (Rysunki 3 ÷ 6).

Uzyskane wyniki wskazują, że występują niewielkie różnice między dwiema próbkami, jednak nie pozwalają one na stwierdzenie czy różnice te są statystycznie istotne. Brak również podstaw do stwierdzenia, że tryb tylko baza daje lepsze wyniki, tzn.: większą głębokość warstwy, jej twardość

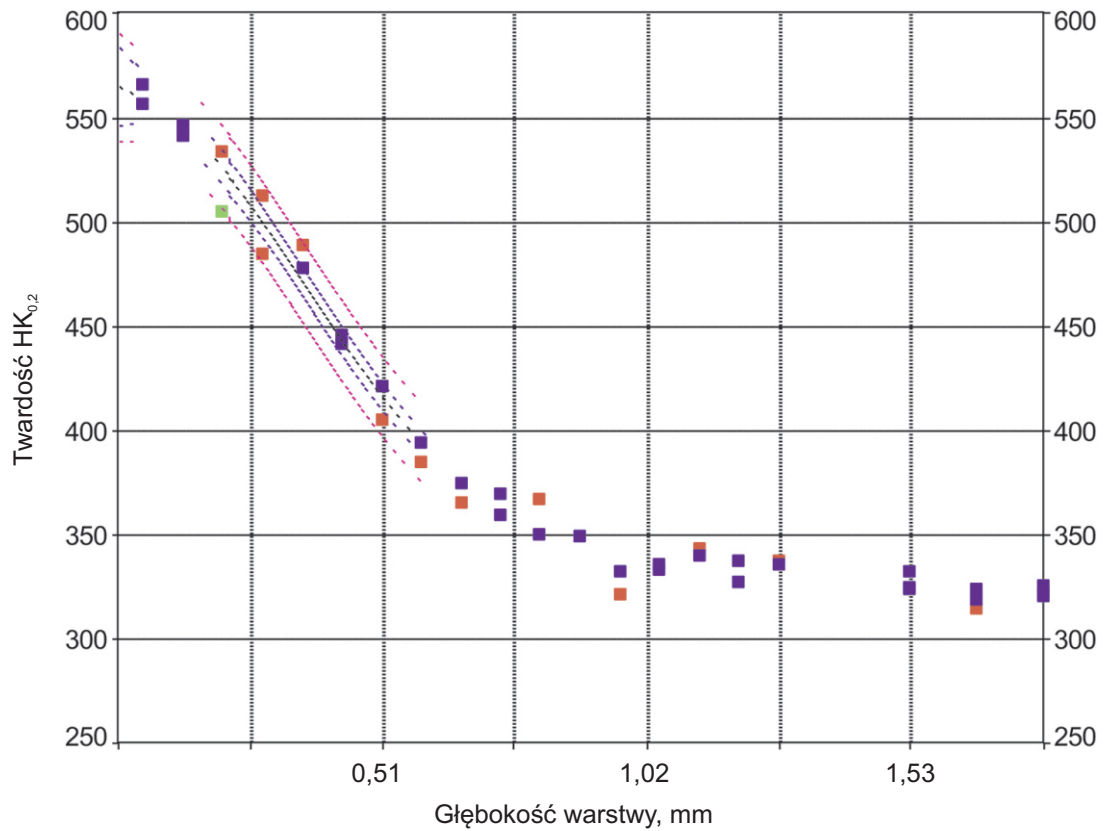
Tabela 2: Średnia (z 3 wyników) twardości powierzchni próbek azotowanych w temperaturze 499°C w trybie „tylko baza” (M10887J) oraz „baza i ekran” (M10992J)

Procedura M10877J (tylko baza)			
Powierzchnia	Przed azotowaniem HRC 1,5 kN	Po azotowaniu HR 15 N	Po azotowaniu HR 30 N
płaska	27,2	86,9	70,1
okrągła	26,5	86,6	70,3
Procedura M10992J (baza i ekran)			
Powierzchnia	Przed azotowaniem HRC 1,5 kN	Po azotowaniu HR 15 N	Po azotowaniu HR 30 N
płaska	27,2	86,6	70,1
okrągła	26,5	86,2	70,3

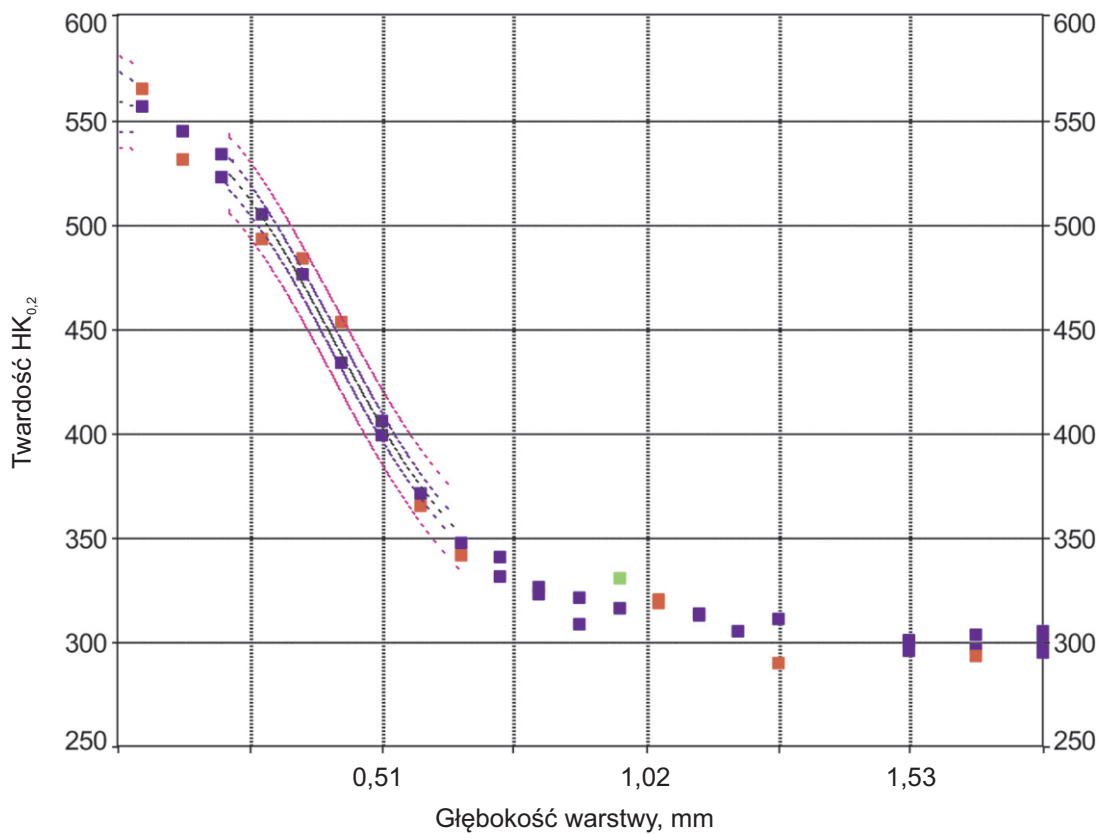
itp. niż tryb baza i ekran. Dane dotyczące twardości przedstawione w Tabeli 2 wydają się być niemal identyczne dla pomiarów na powierzchniach okrągłych i płaskich. Wyniki HR 15 N różnią się tylko o 0,3 dla powierzchni płaskiej i o 0,4 dla powierzchni okrągłych. Twardość próbek w HR 30 N jest



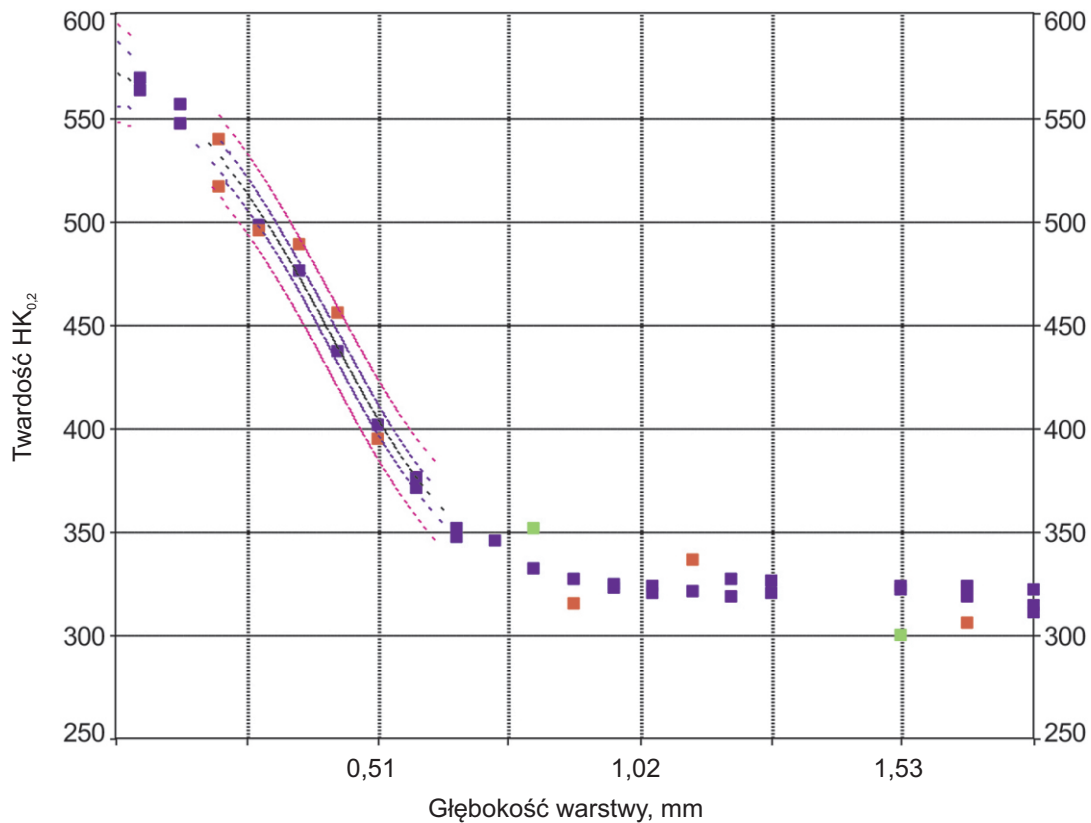
Rys. 3. Twardość płaskiej powierzchni próbki azotowanej w temperaturze 499°C w trybie „tylko baza”



Rys. 4. Twardość okrągłej powierzchni próbki azotowanej w temperaturze 499°C w trybie „tylko baza”



Rys. 5. Twardość płaskiej powierzchni próbki azotowanej w temperaturze 499°C w trybie „baza i ekran”



Rys. 6. Twardość okrągłej powierzchni próbki azotowanej w temperaturze 499°C w trybie „baza i ekran”

podobna. Można zatem wnioskować, że dane dotyczące twardości uzasadniają stwierdzenie, że nie ma istotnej różnicy między badanymi próbkami.

Pobieżna analiza danych dotyczących głębokości ekranu w badanych przypadkach, zestawionych w Tabeli 3 może wskazywać, że istnieją niewielkie różnice między dwiema próbkami. Czy są one jednak rzeczywiście istotne?

Tabela 3: Całkowita głębokość dla poszczególnych przypadków, obliczona na podstawie najlepiej dopasowanych krzywych dla procedur M10887J (tylko baza) i M10992J (baza i ekran)

Procedura	Powierzchnia	Głębokość ekranu mm
M10877J (tylko baza)	płaska	0,724 ⁽¹⁾
		0,673 ⁽²⁾
	okrągła	0,663 ⁽¹⁾
		0,627 ⁽²⁾
M10992J (baza i ekran)	płaska	0,655 ⁽¹⁾
		0,721 ⁽²⁾
	okrągła	0,605 ⁽¹⁾
		0,648 ⁽²⁾

⁽¹⁾, ⁽²⁾ – pomiary wykonane przez poszczególne osoby

Wyniki pomiarów głębokości w poszczególnych przypadkach zawarte są w przedziale od 0,605 mm do 0,724 mm – Tabela 3. Wartości wygenerowane przez Osobę 1 i Osobę 2 nie pochodzą dokładnie z tej samej lokalizacji miejsca pomiarów jednej próbki, ale z ośmiu miejsc na czterech różnych próbkach, dlatego też istnieje możliwość zaistnienia kilku potencjalnych odchyłek, których przyczyny przedstawiono poniżej.

Wpływ przygotowania powierzchni na szybkość dyfuzji

Płaskie powierzchnie próbek zostały obrabiane (frezowane) po operacji toczenia powierzchni okrągłych. Nie są one identyczne, nawet jeśli obie powierzchnie zostały poddane obróbce strumieniowo-ścierniej przed azotowaniem. Nie można wykluczyć, że nie ma różnicy w szybkości azotowania między tak przygotowanymi powierzchniami. Być może jednak najbardziej „zniekształcona” powierzchnia (płaska) ma nieco większą szybkość azotowania niż powierzchnia okrągła. Kiedy przyjrzeć się danym dotyczącym głębokości ekranu – Tabela 3, można zauważyć, że dla próbki o płaskiej powierzchni wyniki są zawsze większe niż dla próbki o okrągłej powierzchni, niezależnie od osoby wykonującej pomiary. Wyniki te dla płaskiej powierzchni mieszczą się w zakresie od 0,655 mm do 0,724 mm, natomiast wyniki dla powierzchni okrągłej mieszczą się w zakresie od 0,605 mm do 0,663 mm.

Brak jednorodności strukturalnej stali

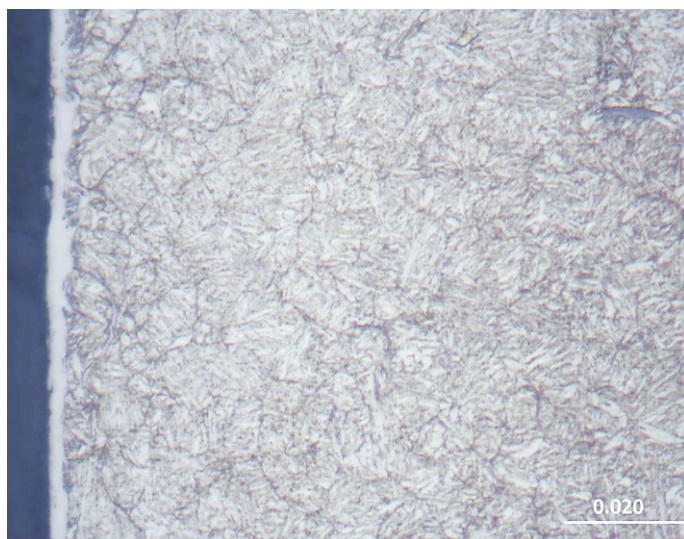
Jest bardzo prawdopodobne, że stal nie ma idealnie jednolitej struktury ziarna, dokładnie identycznego składu chemicznego itp., a stwierdzenie to potwierdzają wyniki



tworzości przed azotowaniem – Tabela 2. Są one zbliżone, ale nie identyczne. Jest to absolutnie normalne i bardzo dobrze opisuje je funkcjonujące w branży zdanie: „Obróbka cieplna nie jest ścisłą nauką”.

Różnica systematyczna między wynikami osób testujących

Nie stwierdzono systematycznej różnicy w testowaniu między zaangażowanymi osobami, np. przypadek, że jedna osoba zawsze testowała głębiej niż druga. Obie miały systematycznie przypadki nieco większych wartości pomiarów w próbie płaskiej niż w próbie okrągłej. Potwierdza to wnioski dotyczące przyczyn odchyłek opisanych powyżej (przygotowanie próbek). Obie osoby miały również różniące się wyniki próbek okrągłych – Tabela 3. Osoba 1 miała przypadek nieco głębszy w próbie *tylko baza*, niż w próbie *baza i ekran*, a Osoba 2 miała wynik odwrotny; można zatem wnioskować, że stwierdzono różnice między próbkami okrągłymi.



Rys. 7: Fotografia mikrostruktury strefy przypowierzchniowej jednej z próbek; trawiono nitem

W Tabeli 4 zestawiono średnie arytmetyczne wyników (10 pomiarów na próbkę) grubości warstw azotowanych wraz z obliczonymi wartościami odchylenia standardowego dla procedur M10887J oraz M10992J.

Jak pokazano w Tabeli 4, różnice grubości warstwy naazotowanej są bardzo niewielkie. Grubość uzyskana w trybie

Tabela 4: Średnie wartości grubości warstw naazotowanych i odchylenia standardowe wyników pomiarów dla procedur M10887J i M10992J

Procedura	Powierzchnia	Grubość warstwy μm	Odchylenie standardowe μm
M10877J (tylko baza)	płaska	7,94	0,41
	okrągła	7,83	0,22
M10992J (baza i ekran)	płaska	8,40	0,26
	okrągła	8,10	0,23

baza i ekran jest nieco większa niż w trybie *tylko baza*, jednak wszystkie wyniki uzyskane w dwóch procedurach azotowania mieszczą się w zakresie ± 3 wartości odchyłek standardowych. Uważna analiza mikrostruktury przedstawionej na Rysunku 7 ukazuje duże zróżnicowanie w samej strefie azotowanej. Ze względu na nierównomierną grubość strefy trudno jest dokładnie określić jej grubość. Można jednak założyć, że statystycznie wyniki są poprawne.

Wyniki azotowania jonowego w temperaturze 460°C

Próbki o tych samych wymiarach zostały poddana azotowaniu w temperaturze 460°C, co zostało odnotowane jako najniższa temperatura występująca w obciążeniu serii produkcyjnych. Jak zweryfikowano, serie były niezwykle stabilne i przebiegały dokładnie w wymaganej temperaturze.

Zastosowano tryb azotowania *baza i ekran*, a pozostałe parametry przetwarzania zachowano takie same jak w poprzednio opisanych eksperymentach. Wykresy twardości $HK_{0,2}$ zestawiono w Tabeli 5, oraz zobrazowano na rysunkach 8 i 9.

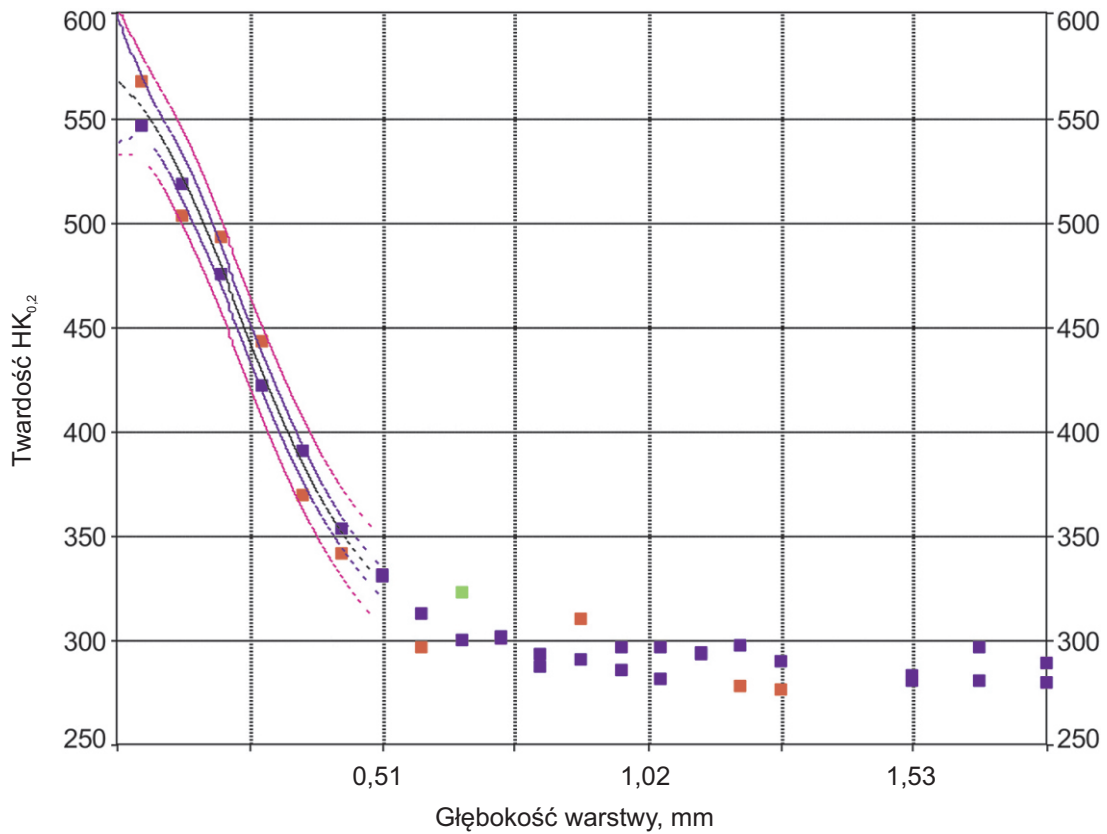
Tabela 5: Średnia (z 3 wyników) twardości powierzchni próbek azotowanych w temperaturze 460°C wg procedury „baza i ekran” (M10992J)

Procedura M10992J (baza i ekran)			
Powierzchnia	Przed azotowaniem HRC 1,5 kN	Po azotowaniu HR 15 N	Po azotowaniu HR 30 N
płaska	24,7	85,7	68,3
okrągła	26,5	85,5	68,4

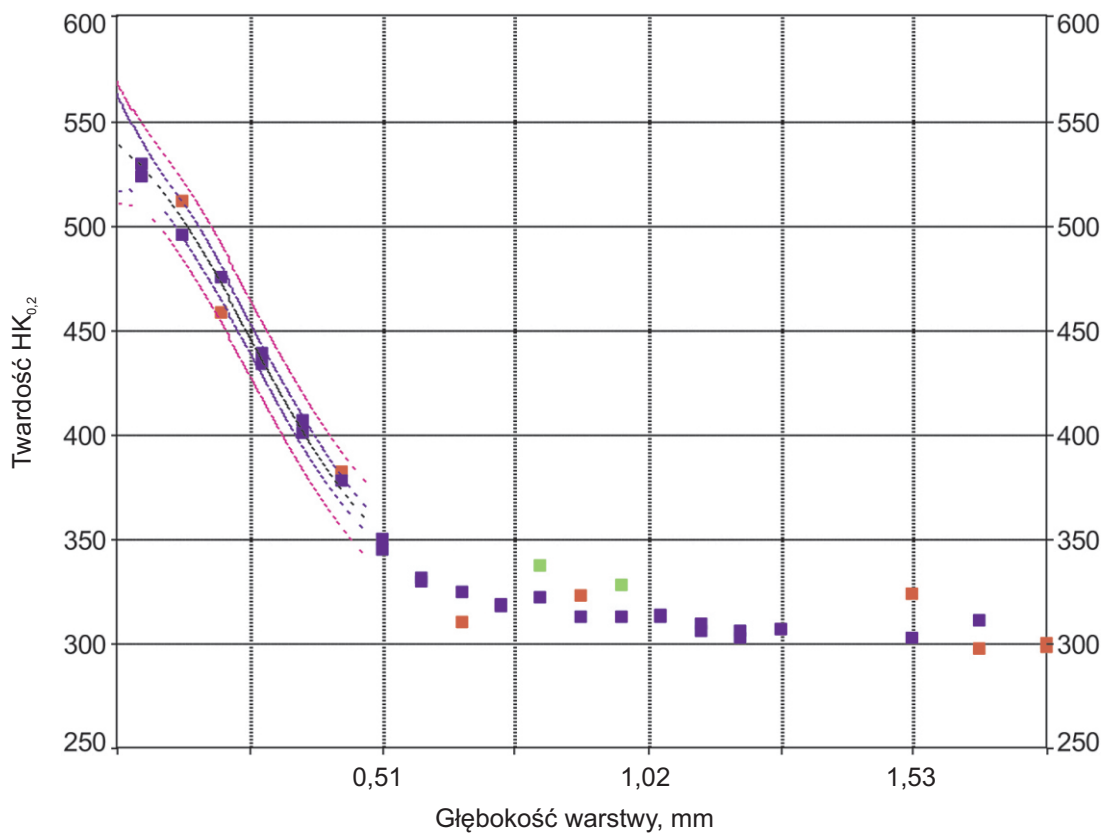
Analiza wyników przedstawionych w Tabeli 6 wykazuje po raz kolejny, że istnieje niewielka zmienność głębokości w poszczególnych przypadkach tej samej próby i bardziej prawdopodobne jest istnienie zróżnicowania wyników pomiarów realizowanych przez różne osoby, co jest zgodne z wcześniejszymi stwierdzeniami.

Tabela 6: Całkowita głębokość dla poszczególnych przypadków azotowania w temperaturze 460°C, obliczona na podstawie najlepiej dopasowanych krzywych dla procedury M10992J (baza i ekran)

Procedura	Powierzchnia	Głębokość ekranu mm
M10992J (baza i ekran)	płaska	0,470 ⁽¹⁾
		0,500 ⁽²⁾
	okrągła	0,478 ⁽¹⁾
		0,508 ⁽²⁾
⁽¹⁾ , ⁽²⁾ – pomiary wykonane przez poszczególne osoby		



Rys. 8: Wykres twardości powierzchni okrągłej próbki azotowanej w temperaturze 460°C wg procedury baza i ekran, (pomiary wykonane przez Osobę 1)



Rys. 9: Wykres twardości powierzchni płaskiej próbki azotowanej w temperaturze 460°C wg procedury baza i ekran, (pomiary wykonane przez Osobę 1)

Wnioski z ostatniego eksperymentu są takie, że nie stwierdzono różnicy w efektach realizacji procesu azotowania pomiędzy próbkami „płaskimi” i „okrągłymi” azotowanymi w temperaturze 460°C.

Wnioski końcowe

Wyniki zrealizowanych badań potwierdziły, że w testowanym zakresie gęstości mocy plazmy/prądu nie ma wpływu na głębokość warstwy, przy stałych wartościach pozostałych parametry azotowania. Jest to bardzo prawdopodobne we wszystkich sytuacjach, w których struktura warstwy azotowanej zawiera zarówno strefy związków, jak i strefy dyfuzyjne.

W sytuacjach, w których strefa złożona nie jest wymagana, np. narzędzia wykonane ze stali M-2 (1.3343) lub podobnego, bądź strefa nie tworzy się, np. austenityczne stale nierdzewne, szybkość azotowania będzie zależeć od gęstości mocy, przy czym szybkość azotowania będzie większa przy większej gęstości mocy.

Wpływ gęstości mocy na grubość strefy związku nie jest zbyt jasny. Jednak dane literaturowe silnie sugerują, że grubość strefy związku zwiększa się, gdy zwiększa się gęstość mocy plazmy. Zmiana gęstości mocy może również mieć wpływ na morfologię i skład fazowy strefy związku, a to może mieć potencjalny wpływ na kinetykę. W literaturze istnieją pewne potwierdzające sugestie, że ma to (inna morfologia i skład fazowy) wpływ na kinetykę azotowania gazowego.

Literatura

1. Conybear J.G. and Edenhofer B.: Progress in control of plasmanitriding and – carburizing for better layer consistency and reproducibility. Proc. 6th International Conference on Heat Treatment of Materials, Chicago 1988, pp 381-394.
2. Edenhofer B.: Process and apparatus for controlling the electric current density in plasma processes. Patent DE 19 52 1548 and EP 749 147.
3. Günther D., Hirsch T., Hoffman F and Mayr P.: Einfluß der Plasmparameter auf die Schichtstruktur beim Plasmanitrocarburieren. Härterei Technische Mitteilungen, vol. 53, No. 4/1998, pp. 203-210.
4. Jeong B.Y., Kim M.H.: Effects of pulse frequency and temperature on the nitride layer and surface characteristics of plasma nitrided stainless steel. Surface and Coatings Technology, vol. 137, No.2-3/2001, pp. 249-254.
5. Marciniak A.: Processes of heating and nitriding of the cathode during glow discharge diffusion treatment. Doctoral Thesis, Ed. Politechnika Warszawska, Warsaw 1983 (in Polish).
6. Rolinski, E.: Plasma Assisted Nitriding and Nitrocarburizing of Steel and other Ferrous Alloys. In: Mittemeijer E.J. and Somers M. A. J.: Thermochemical 2014, pp 413-449.
7. Rolinski E., Sharp G.: Controlling Plasma Nitriding. ASTM International, Materials Performance and Characterization, Vol. 6, No 4, 2017, pp.698-716, Surface Engineering of Steels, Chapter 11, Pub. Woodhead Publishing. ■