

NOVÉ ZKUŠENOSTI S TECHNOLOGIÍ NITRAL

Jiří STANISLAV

HT-PROGRES s.r.o., Puškinova 1, 460 08 Liberec 8, BODYCOTE Metal Technology

Abstrakt

Technologie nitridace za sníženého tlaku umožňuje realizovat i další typy difuzních procesů, jako jsou např. karbonitridace, oxinitridace nebo sulfonitridace. Některé výsledky experimentů a ověření možností jsou předmětem této přednášky.

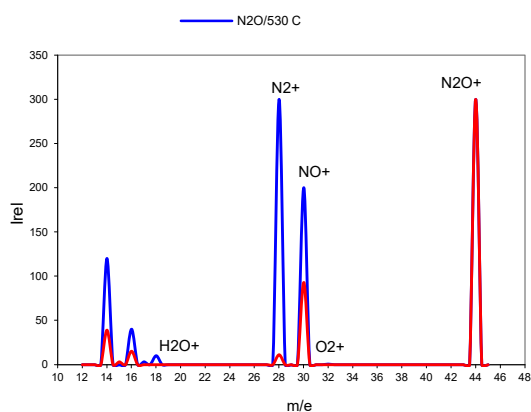
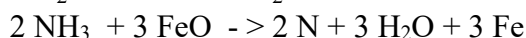
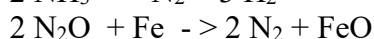
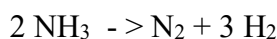
1.0 Úvod

Nitridace za sníženého tlaku je technologie relativně nová. Její předností je především nestandardní využití vakuové popouštěcí pece a příznivé výsledky nitridačních vrstev pro různé aplikace. Lze ji velice dobře použít jako doplňkovou technologii v zakázkových kalírnách v kombinaci např. s nabídkou nitridace v plazmě. Na základě praktických zkušeností je však nutno konstatovat, že nemůže 100% pokrýt požadavky na všechny možné druhy aplikací, stejně tak jako ani ostatní technologie v plazmě nebo v plynu.

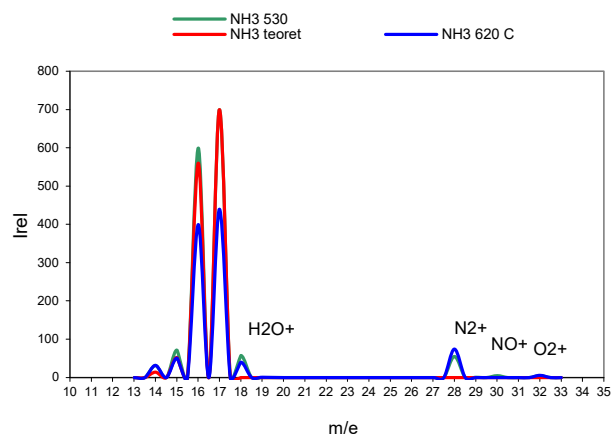
Její jednou z výhod je jednoduché variování složení plynů v atmosféře, a tedy i technologií jako např. karbonitridace, oxinitridace nebo sulfonitridace. Cílem zkoumání bylo ověřit si právě tyto možnosti a jejich realizovatelnost v praxi.

2.0 Nitridace

Proces nitridace za sníženého tlaku probíhá v atmosféře čpavku, dusíku a protoxidu dusíku za předpokládaných reakcí:



Obr.č. 1

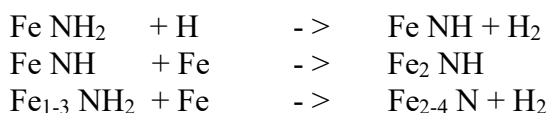


Obr.č. 2

Z uvedených rovnic vyplývá, že předpokladem pro úspěšný průběh přenosu dusíku s atmosféry je vytvoření aktivační vrstvy Fe_xO_y na povrchu oceli. Proto je v první fázi procesu zařazena perioda oxidace povrchu oceli v N_2O . Na obr.č. 1 jsou uvedeny hmotová spektra N_2O pro teoretický plyn, a spektra N_2O při 300 mbar a teplotě 530 C.

Ze spektrálních křivek N_2O vyplývá, že termickým štěpením tohoto plynu při teplotě 530 C silně vzrůstá podíl NO^+ , molekulárního a atomárního dusíku N_2^+ a N^+ , a atomárního kyslíku O^+ . Na $m/e=32$ pro O_2 zcela chybí spektrální čáry kyslíku, a z toho vyplývá, že všechny uvolněný kyslík O^+ je spotřebováván do reakce s povrchem bez rekombinace na O_2 .

V další fázi probíhá vlastní nitridace, kdy zdrojem dusíkových atomů se stává termicky štěpený čpavek (Obr.č. 2). Jeho disociační křivka odpovídá teoretické podle teploty disociace, resp. podle teploty nitridace. Zdá se pravděpodobné, že kromě atomárního dusíku se na difuzi podílejí i radikály NH_3^+ , NH_2^+ a NH^+ tak, jak je tomu u některých teoretických prací pro nitridaci v plazmě [1] podle schématu

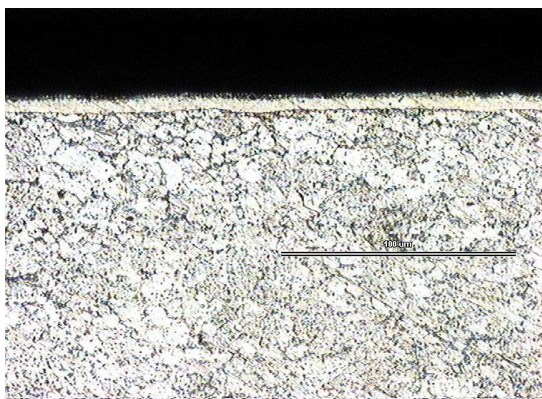


Aktivátorem těchto reakcí je vodík, který se uvolňuje termickou disociací čpavku, a z nestabilních intermediálních sloučenin.

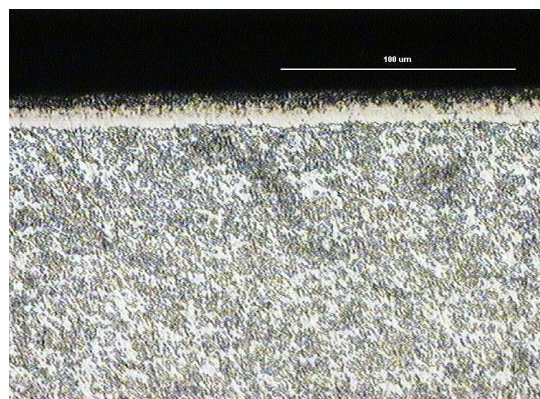
Při vlastním procesu nitridace je použita směs plynů $\text{NH}_3+\text{N}_2+\text{N}_2\text{O}$. Přídavek dusíku snižuje nitridační číslo atmosféry, přídavek N_2O pak udržuje aktivitu reakce na povrchu oceli. Během zkoušek bylo zjištěno, že bez použití oxidačního plynu k reakci skutečně nedochází.

2.1 Výsledky nitridace

Na dalších obrázcích je zobrazena typická nitridační vrstva z procesu NITRAL pro materiál 14220 (obr.č 3) a 12050 (obr. č. 4). Parametry procesu byly $T=540\text{ C}$, $pT=300\text{ mbar}$ a $t=7,5\text{ hod.}$ Povrchová vrstva je homogenní, souvislá o tl. 8-10, resp. 10-15 μm . Vrstva po naleptání se jeví na povrchu jako tmavší, ve spodní části světlejší. Při subjektivním hodnocení povrchu nelze pozorovat žádné viditelné rozdíly vyjma toho, že povrchová vrstva je velice křehká. Při pozorování elektronovým mikroskopem při 1000 x zvětšení nejsou však patrné žádné výrazné rozdíly v její homogenitě ani poréznosti (Obr. 5 a 6).



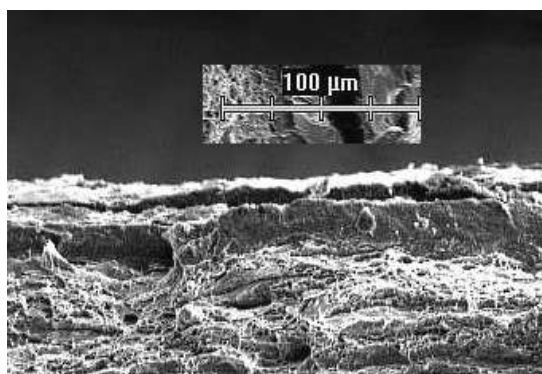
Obr. č. 3



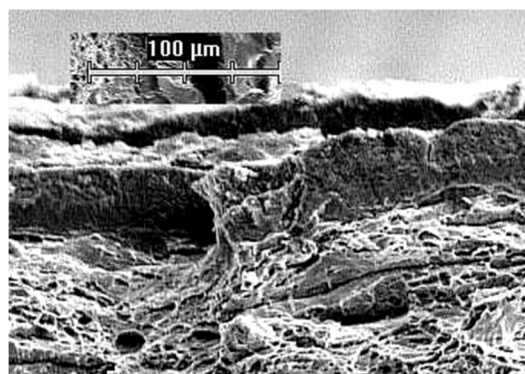
Obr.č. 4

2.2 Oxidace povrchu

Oxidace povrchu je další z možných technologií řešitelných za sníženého tlaku. Jejím cílem je vytvořit povrchovou vrstvu oxidů železa, která zajišťuje jednak lepší korozní odolnost a stabilitu povrchu, jednak vrstvu černého zbarvení nahrazující popř. technologii chemického černění. Při klasických technologiích je využívána pro oxidaci povrchu vodní pára, buď v průběhu chlazení vsázky nebo za teploty cca 450 C, která zajišťuje vznik takovéto vrstvy. V procesu za sníženého tlaku však tento princip nelze využít z důvodu možného znečištění vývěvového oleje vakuové čerpací soustavy. Proto je proces založen opět na reakci povrchu s protoxidem dusíku N_2O za vzniku tenké vrstvy Fe_3O_4 o síle 1-3 μm .



Obr.č. 5



Obr.č. 6

3.0 Karbonitridace

Proces karbonitridace je aplikován většinou na čistě uhlíkové oceli, nebo na oceli nízkolegované, u nichž je cílem vytvořit tlustou povrchovou vrstvu nitridů, resp. karbonitridů železa. Při klasické technologii je tento proces realizován většinou ve směsi plynů $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, nebo $\text{NH}_3 + \text{CO}$, resp. v ENDO plynu. Obdobné podmínky lze navodit i při karbonitridaci za sníženého tlaku v obdobné směsi plynů. Na obr.7 je příklad vrstvy z procesu karbonitridace za sníženého tlaku ve směsi plynů $\text{NH}_3 + \text{CO} + \text{N}_2$ na materiálu 11373, na obr. č. 8 na materiálu 12050.



Obr.č. 7



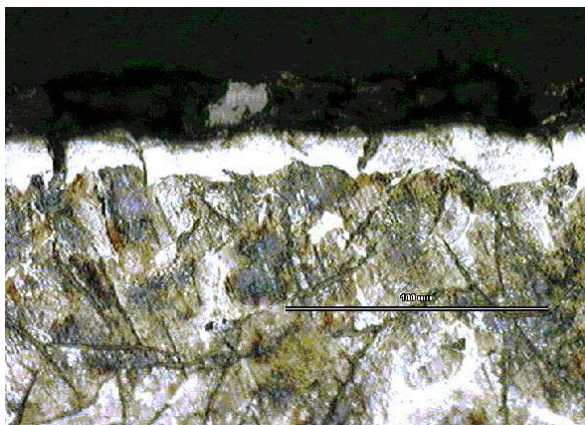
Obr.č. 8

Vrstva se v obou případech skládá ze 3 charakteristických částí. Jedná se o tmavou vrstvičku pod vlastní povrchovou vrstvou. Ta pravděpodobně souvisí z předoxidací povrchu v N_2O . Dále se nachází vrstva karbonitridů Fe se sloupkovitými útvary o síle až cca 30 μm , a závěrečná povrchová vrstva o síle 20-24 μm , jevící se jako porézní.

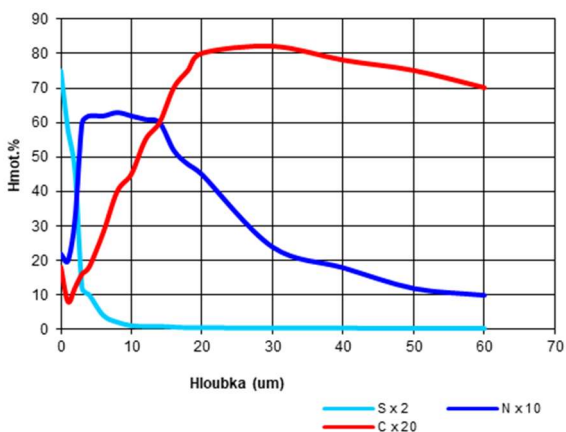
4.0 Sulfonitridace

Proces sulfonitridace v poslední době téměř vymizel z nabídky procesů povrchových difuzních úprav vzhledem k tomu, že byl založen především na kyanidových solných lázních s reakcí např. $\text{SO}_3^{2-} + 3 \text{CN}^- > 3 \text{CNO} + \text{S}$. Na obr.č. 9 je povrchová vrstva sulfonitridace šedé litiny vytvořená technologií za sníženého tlaku s přidavkem plynu H_2S . Vrstva je homogenní a souvislá o tl. 14 až 18 μm , pouze v některých částech ji protínají grafitové lupínky. Fázové složení vrstvy ve hmotnostních procentech bylo zjištěno přibližně následující: $\epsilon\text{-Fe}_{(2-3)}\text{N}$ – 65%, $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ – 5%, FeS – 30%.

Při chemické analýze optickou emisní spektroskopií na přístroji LECO SA-2000 bylo zjištěno, že na povrchu se nachází cca 2 μm silná vrstva s vysokým obsahem síry (cca 30%), a pod ní je 15 μm silná vrstva s konstantním vysokým obsahem dusíku (cca 6%). Dále do hloubky množství dusíku monotónně klesá. Koncentrace uhlíku je naopak na povrchu nejnížší kolem 0,5% a s hloubkou roste jeho koncentrace až na více než 4%.



Obr.č. 9



Obr.č. 10

5.0 Závěr

Technologie difuzních procesů za sníženého tlaku se zdá být skutečně perspektivní. Lze vcelku jednoduše variovat její jednotlivé parametry, především složení atmosféry. Je výhodná rovněž proto, že v celém objemu pracovního prostoru (vakuové popouštěcí pece) je zcela rovnoměrná teplota pece. Je akceptovatelná i proto, že celé zařízení je počítačově řízeno a je tedy zaručena relativně vysoká reprodukovatelnost technologie.

Podle stávajících zkušeností dává vynikající výsledky u materiálů středně legovaných jako např. 14340, 15340 nebo 15330. U ocelí typu 14220, 15142, 42CrMo4V apod. však hodnoty tvrdosti zaostávají za zpracováním v plazmě. Technologii lze rovněž výhodně využít pro nitridaci složitých tvarů, např. forem na plasty, na tlakové lití Al, Zn z mat. 1.2311, 1.2312, 1.2343, 1.2344 apod., kde technologie v plazmě není optimální z důvodu rovnoměrnosti vrstvy, a kde ani nitridace v plynu většinou nevyhoví s ohledem na čistotu povrchu.

Naopak její využití je prakticky nemožné u ocelí s obsahem chromu >8% z důvodu vytvořené povrchové pasivační vrstvy oxidů chromu. Ta je daleko stabilnější než-li vrstva F_xO_y , a vytváří difuzní bariéru. Tento problém brání využít tuto technologii pro nitridaci nerezových materiálů, nebo 12% ledeburitických nástrojových ocelí.

Kromě toho, že technologie je citlivá na použité oceli, vyžaduje rovněž vysokou čistotu vstupních plynů. Především obsah vodní páry ve čpavku může celou technologii narušit natolik, že dojde k celkovému pozastavení reakce.