

E. Roliński, M. Woods

# Plasma Nitriding Mechanisms of Low-Density Sintered Metal Products

## Mechanismen des Plasmanitrierens von gesinterten Metallprodukten mit niedriger Dichte

### Abstract/Kurzfassung

The mechanism of plasma nitriding include the formation of various active species generating nitrogen atoms reacting with the metal. Which species prevail in supplying nitrogen depends on nitriding conditions as well as the nature of the treated metal. Plasma nitriding of low-density powder metal (PM) products results in a formation of the layers whose thicknesses may depend on the gas pressure used for the process. Higher pressure can cause locally deeper penetration of the surface by active nitrogen species formed from ammonia compounds generated by the plasma. While a low processing pressure reduces this effect significantly. The formation mechanism of a locally thicker layer relies on the presence of open porosities in the surface as they can be penetrated by the ammonia species generated by the plasma. The same porosities cannot be penetrated by the ions of nitrogen formed at the same time since their mean free life is much shorter than that of ammonia species. ■

**Keywords:** Gas and Plasma Nitriding, Low-density PM, Mechanism of Nitriding, Effect of Gas Pressure in Plasma Nitriding, Active Nitriding Species

**Authors/Autoren:** Dr.Eng, Dr.-habil. Edward Roliński, Mike Woods (President of AHT Corp), Advanced Heat Treat Corp. Monroe, Michigan, Waterloo, Iowa, & Cullman, Alabama, USA, doctorglow@ion-nitriding.com (corresponding author / Kontakt)

Der Mechanismus des Plasmanitrierens beinhaltet die Bildung verschiedener aktiver Spezies, die atomaren Stickstoff an der Metalloberfläche bereitstellen. Welche Spezies bei der Stickstoffzufuhr überwiegen, hängt von den Nitrierbedingungen sowie von der Art des behandelten Metalls ab. Das Plasmanitrieren von Produkten aus Pulvermetall (PM) mit geringer Dichte führt zur Bildung von Schichten, deren Dicke vom verwendeten Gasdruck abhängen kann. Ein höherer Druck kann eine lokal tiefere Durchdringung der Oberfläche durch aktive Stickstoffspezies verursachen, die aus den vom Plasma erzeugten Ammoniakverbindungen beruht. Ein niedriger Prozessdruck reduziert diesen Effekt deutlich. Der Mechanismus der Bildung einer lokal dickeren Schicht beruht auf dem Vorhandensein von offenen Porositäten in der Oberfläche, da diese von den durch das Plasma erzeugten Ammoniakspezies durchdrungen werden können. Die gleichen Porositäten können nicht von den gleichzeitig gebildeten Stickstoffionen durchdrungen werden, da deren mittlere freie Lebensdauer viel kürzer ist als die der Ammoniakspezies. ■

**Schlüsselwörter:** Gas- und Plasmanitrieren, PM niedriger Dichte, Mechanismus des Nitrierens, Einfluss des Gasdrucks beim Plasmanitrieren, aktive Nitrierspezies

**HOW TO CITE THIS ARTICLE:** E. Roliński et al.: Plasma Nitriding Mechanisms of Low-Density Sintered Metal Products. HTM J. Heat Treatm. Mat. 76 (2021) 1, pp. 58-63, DOI:10.1515/htm-2020-0004

## 1 Introduction

Plasma nitriding can be carried out in a typical pressure range of 0.5–5 mbar, depending on the geometrical configuration of the product. When the process is executed at a low pressure, prevailing species are mostly  $N_2^+$ ,  $N^+$  ions and active nitrogen atoms in statu nascendi formed in the plasma [1–5]. Those high energy ions

## 1 Einleitung

Das Plasmanitrieren kann in einem typischen Druckbereich von 0,5-5 mbar durchgeführt werden, abhängig von der geometrischen Konfiguration des Produktes. Wenn der Prozess bei niedrigem Druck ausgeführt wird, sind die vorherrschenden Spezies meist  $N_2^+$ ,  $N^+$  Ionen und aktive Stickstoffatome in statu nascendi,

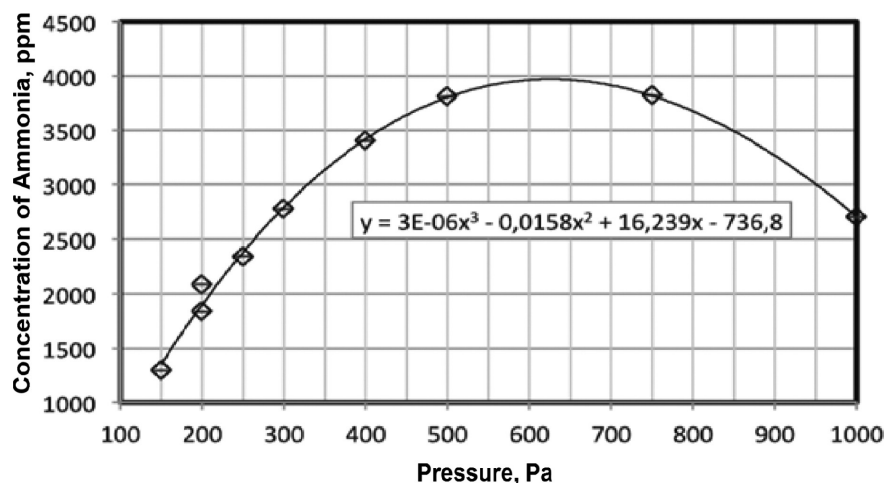


Fig. 1. Effect of pressure on formation of ammonia species during plasma nitriding. Nitriding parameters 520 °C, inlet gas flow 50 l/h, inlet gas ratio  $N_2:H_2 = 1:3$ , Pd: 100  $\mu s$ , Pw: 200  $\mu s$ , adopted from Klümper-Westkamp et al. [6]

Bild 1. Einfluss des Drucks auf die Bildung von Ammoniakspezies während des Plasmanitrierens. Nitrierparameter 520 °C, Eingangsgasstrom 50 l/h, Eingangsgasverhältnis  $N_2:H_2 = 1:3$ , Pd: 100  $\mu s$ , Pw: 200  $\mu s$ , übernommen aus Klümper-Westkamp et al. [6]

as well as fast neutrals collide with the surface causing its sputtering but also adsorption of nitrogen atoms thus leading to the nitriding effect. When the process is carried out at a higher pressure, more active nitrogen atoms in statu nascendi come also from the  $NH_x^+$ -type ions and radicals generated in the plasma. The work of Klümper-Westkamp, Skalecki and others [6, 7] has shown that plasma nitriding can be controlled by measuring the concentration of the ammonia radicals formed by the glow discharge, similarly to affecting ammonia species by controlling nitriding potential in gas nitriding. Increase of gas pressure leads to increase of those ammonia species as demonstrated by [6, 7], see Figure 1.

This phenomenon might be especially important when dealing with low-density sintered metal products (PM); the ammonia formed in plasma may cause a gas nitriding-type effect. Generally, low-density PM materials should not be gas nitrided because ammonia may penetrate the entire microstructure of the alloy through interconnected porosities causing its brittleness [8, 9].

The above mentioned spectral differences in plasma composition can result in a typical *plasma nitriding effect* of the PM and formation of a layer with uniform thickness when pressure is low and a more typical *gas nitriding effect* and formation of much deeper and non-uniform layer when the pressure is high.

To demonstrate the correctness of the above assumptions, we carried out several different plasma processes as well as a conventional gas process of the typical low-density, 6,8–7,3 g/cm<sup>3</sup> PM alloy samples.

## 2 Experimental procedure

PM samples made from pre-alloyed low-alloy steel FL-4405 (0,4–0,7 % C, 0,75–0,95 % Mo, 0,05–0,03 % Mn) with a density of 7,1 g/c<sup>3</sup> were used for the experiment. The plasma processes were carried

die im Plasma gebildet werden [1–5]. Diese hochenergetischen Ionen sowie schnelle Neutrals stoßen mit der Oberfläche zusammen und verursachen deren Zerstäubung, aber auch die Adsorption von Stickstoffatomen, was zum Nitrierungseffekt führt. Wenn der Prozess bei einem höheren Druck durchgeführt wird, stammen mehr aktive Stickstoffatome in statu nascendi auch von den im Plasma erzeugten Ionen und Radikalen vom  $NH_x^+$ -Typ. Die Arbeiten von Klümper-Westkamp, Skalecki und anderen [6, 7] haben gezeigt, dass das Plasmanitrieren durch Messung der Konzentration der durch die Glimmentladung gebildeten Ammoniakradikale gesteuert werden kann, ähnlich wie die Beeinflussung der Ammoniakspezies durch Steuerung des Nitrierpotentials beim Gasnitrieren. Eine Erhöhung des Gasdrucks führt zu einer Zunahme dieser Ammoniakspezies, wie von [6, 7] gezeigt, siehe Bild 1.

Dieses Phänomen kann besonders wichtig sein, wenn es sich um gesinterte Metallprodukte (PM) mit niedriger Dichte handelt; das im Plasma gebildete Ammoniak kann einen gasnitrierungsähnlichen Effekt verursachen. Im Allgemeinen sollten PM-Materialien mit niedriger Dichte nicht gasnitriert werden, da Ammoniak durch miteinander verbundene Porositäten in das gesamte Gefüge der Legierung eindringen kann, was zu deren Sprödigkeit führt [8, 9].

Die oben erwähnten spektralen Unterschiede in der Plasmaszusammensetzung können zu einem typischen *Plasmanitrierungseffekt* des PM und der Bildung einer Schicht mit gleichmäßiger Dicke bei niedrigem Druck und einem typischeren *Gasnitrierungseffekt* und der Bildung einer viel dickeren und ungleichmäßigen Schicht bei höherem Druck führen.

Um die Richtigkeit der obigen Annahmen zu demonstrieren, haben wir mehrere verschiedene Plasmaprozesse sowie einen konventionellen Gasprozess der typischen PM-Legierungsproben mit niedriger Dichte, 6,8–7,3 g/cm<sup>3</sup> durchgeführt.

## 2 Versuchsdurchführung

Für das Experiment wurden PM-Proben aus vorlegiertem niedrig legiertem Stahl FL-4405 (0,4–0,7 % C, 0,75–0,95 % Mo, 0,05–0,03 % Mn) mit einer Dichte von 7,1 g/c<sup>3</sup> verwendet. Die Plasma-

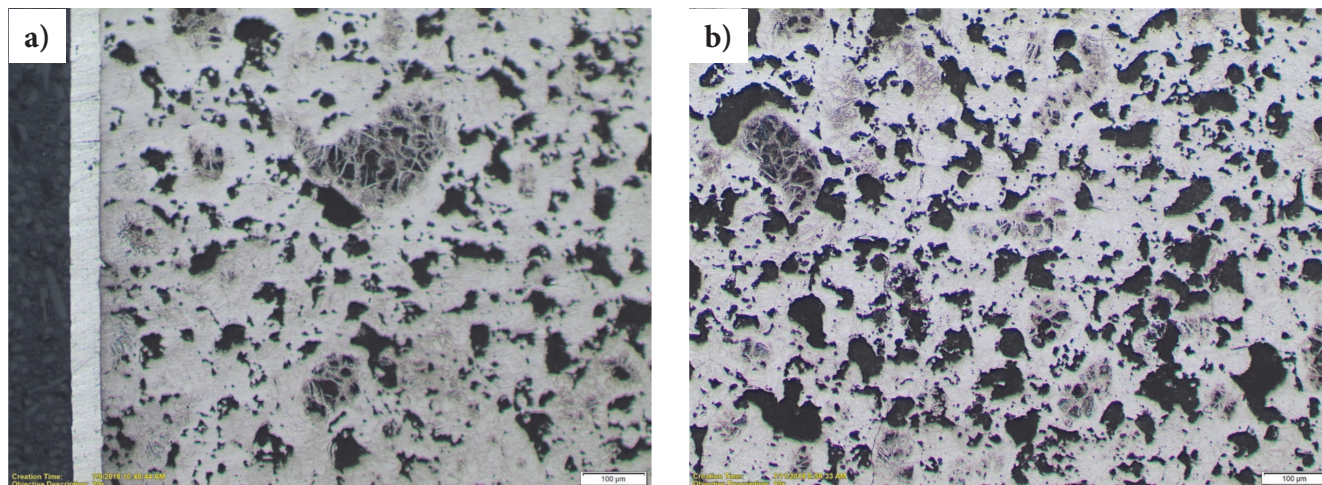


Fig. 2. Photo micrographs of the gas nitrided sample: a) shows near surface region (note a metal foil on the left for better edge retention) and b) shows core structure. Nitriding parameters; 570 °C, KN = 3.5 Kc = 0.1. Note penetration of the entire sample by nitrided layer and cracks in the core. Etched with 3 % nital

Bild 2. Metallographische Querschliffaufnahmen der gasnitrierten Probe: a) zeigt den oberflächennahen Bereich (beachten Sie die Metallfolie auf der linken Seite für eine bessere Kantenhaltung) und b) zeigt die Kernstruktur. Nitrierparameter; 570 °C, KN = 3,5 Kc = 0,1. Man beachte die Durchdringung der gesamten Probe durch die Nitrierschicht und die Risse im Kern. Geätzt mit 3 % Nital

out at a temperature of 565 °C in a mixture of  $N_2 : H_2 = 3 : 1$  with 2 % methane in the pulse plasma system. Before nitriding, all the metal working fluids from forming operation used for the samples were removed by a thermal treatment. A gas nitrocarburizing test was carried out at 570 °C to illustrate the known fact of through-nitriding of low-density PM alloys [9].

### 3 Results

Figure 2 illustrates that gas nitriding in ammonia of low-density PM material results in a complete saturation of 3–5 mm thick samples with ammonia and their through-nitriding. The internal structure of the sample is also full of cracks and delineations of the grains.

In contrast plasma nitriding at low-pressure ( $p = 0.75$  mbar) produced a well-visible, continuous structure of a typical compound zone formed the same way as it can be found in a solid, porosity-free steel, see Figure 3. The internal microstructure of the sample is free of the nitrided layer and does not reveal any cracks.

Plasma nitriding test performed at a high pressure ( $p = 3.5$  mbar) produced mixed results, see Figure 4a and b. The compound layer is seen to be much thicker and not uniform. Its thickness is locally very deep. Obviously ammonia species present in plasma penetrated the open surface porosities much deeper than in the latter experiment. However, the internal structure of the sample is still free of nitrided layer and does not show any visible cracks.

prozesse wurden bei einer Temperatur von 565 °C in einem Gemisch aus  $N_2 : H_2 = 3 : 1$  mit 2 % Methan in der Pulsplasmaanlage durchgeführt. Vor dem Nitrieren wurden alle bei den Proben verwendeten Metallbearbeitungsflüssigkeiten aus der Umformung durch eine thermische Behandlung entfernt. Ein Gasnitrocarburierungsversuch wurde bei 570 °C durchgeführt, um die bekannte Tatsache des Durchnitrierens von PM-Legierungen mit niedriger Dichte zu veranschaulichen [9].

### 3 Ergebnisse

Bild 2 veranschaulicht, dass das Gasnitrieren in Ammoniak von PM-Werkstoffen mit niedriger Dichte zu einer vollständigen Sättigung der 3–5 mm dicken Proben mit Ammoniak und deren Durchnitrierung führt. Das innere Gefüge der Probe ist außerdem voller Risse und Abgrenzungen der Körner.

Im Gegensatz dazu erzeugt das Plasmanitrieren bei sehr niedrigem Druck ( $p = 0,75$  mbar) eine gut sichtbare, durchgehende Struktur einer typischen Verbundzone, wie sie auch in einem massiven, porositätsfreien Stahl zu finden ist, siehe Bild 3. Das innere Gefüge der Probe ist frei von der Nitrierschicht und weist keine Risse auf.

Der Plasmanitrierungsversuch, der bei höherem Druck ( $p = 3,5$  mbar) durchgeführt wurde, ergab gemischte Ergebnisse, siehe Bild 4a und b. Die Verbindungsschicht (VS) ist deutlich dicker und nicht gleichmäßig. Lokal ist die VS-Dicke sehr groß. Offensichtlich sind die im Plasma vorhandenen Ammoniakspezies viel tiefer in die offenen Oberflächenporositäten eingedrungen als bei dem letztgenannten Experiment. Die innere Struktur der Probe ist jedoch immer noch frei von der Nitrierschicht und weist keine sichtbaren Risse auf.

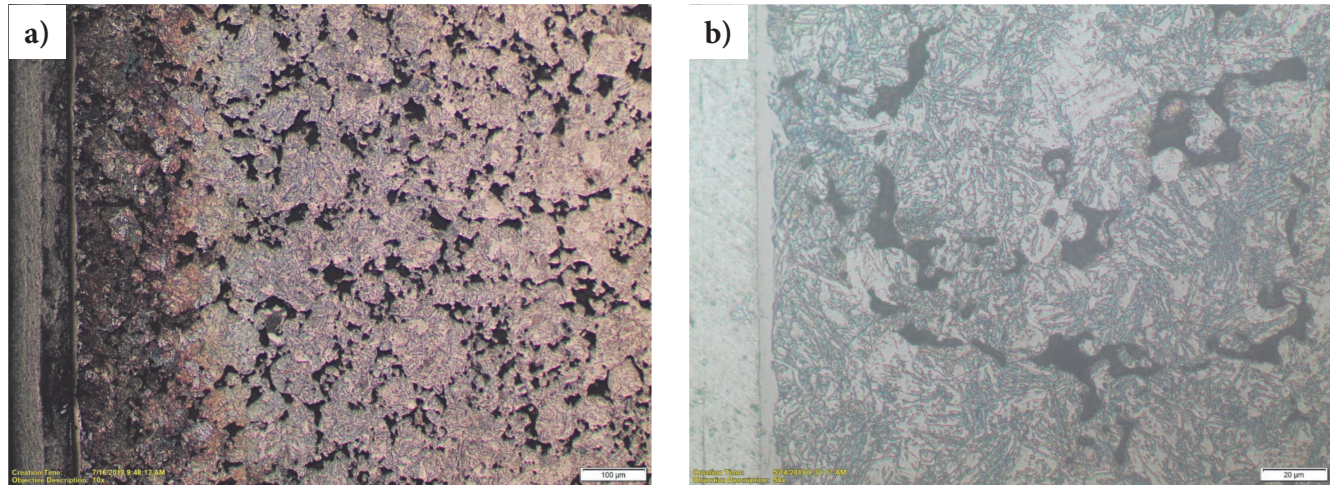


Fig. 3. Photo micrographs of the plasma nitrided sample at a low pressure: a) shows near surface region at 100× and b) at 500×. Etched with 3 % nital. Nitriding parameters: 565 °C,  $p = 0.75$  mbar. Note a metal foil on the left for better edge retention

Bild 3. Metallographische Querschliffaufnahmen der plasmanitrierten Probe bei niedrigem Druck: a) zeigt den oberflächennahen Bereich bei 100× und b) bei 500×, geätzt mit 3 % Nital. Nitrierparameter: 565 °C,  $p = 0,75$  mbar. Man beachte die Metallfolie auf der linken Seite für eine bessere Kantenhaltung

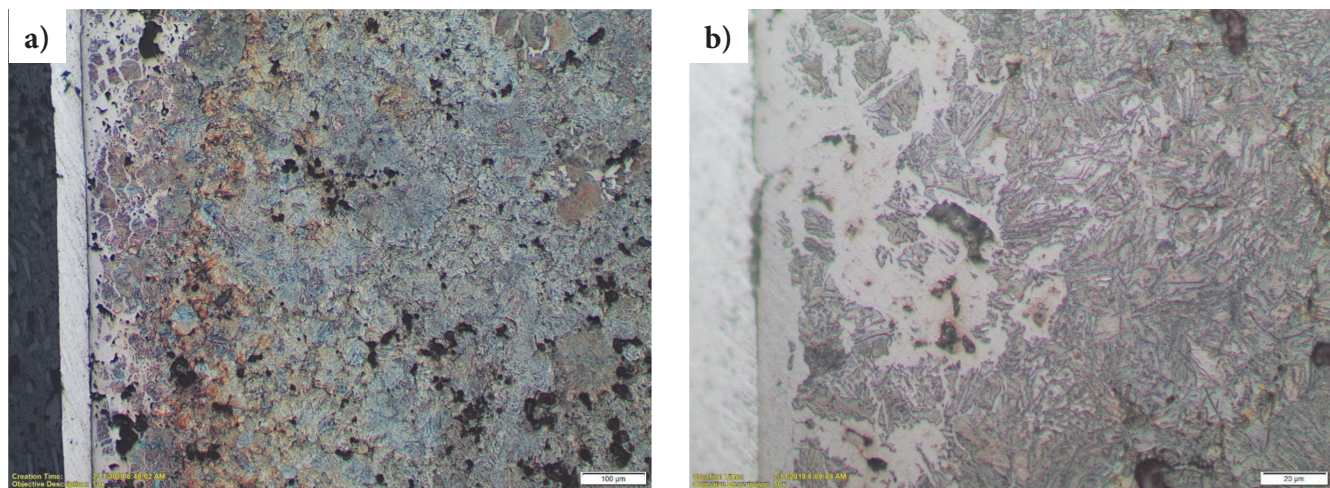


Fig. 4. Photo micrograph of the plasma nitrided sample at a high pressure: a) shows near surface region at 100× and b) at 500×. Nitriding parameters: 565 °C,  $p = 3.5$  mbar. Note a metal foil on the left for better edge retention. Etched with 3 % nital

Bild 4. Metallographische Querschliffaufnahmen der plasmanitrierten Probe bei hohem Druck: a) zeigt den oberflächennahen Bereich bei 100× und b) bei 500×. Nitrierparameter: 565 °C,  $p = 3,5$  mbar. Man beachte die Metallfolie auf der linken Seite für eine bessere Kantenhaltung. Geätzt mit 3 % Nital

## 4 Discussion and Conclusions

Low-density powder metal material allows the almost unrestricted penetration of its internal microstructure by ammonia molecules. As a result, through-nitriding of the gas-nitrided sample has been observed, see Figure 2. Side effects of such unwanted ammonia penetration are typically catastrophic to fracture toughness of the component leading to its cracking after the treatment or future brittleness.

The plasma nitriding of identical material may lead to partial penetration of the near surface grains by ammonia molecules and  $\text{NH}_x$

## 4 Diskussion und Schlussfolgerungen

Pulvermetallisches Material mit geringer Dichte ermöglicht ein nahezu ungehindertes Eindringen von Ammoniakmolekülen in sein inneres Gefüge. Infolgedessen wurde das Durchnitrieren der gasnitrierten Probe beobachtet, siehe Bild 2. Die Nebenwirkungen einer solchen unerwünschten Ammoniakpenetration sind typischerweise katastrophal für die Bruchzähigkeit des Bauteils, was zu dessen Rissbildung nach der Behandlung oder zur Sprödigkeit führt.

Beim Plasmanitrieren von identischem Material kann es zu einer partiellen Penetration der oberflächennahen Bereiche durch

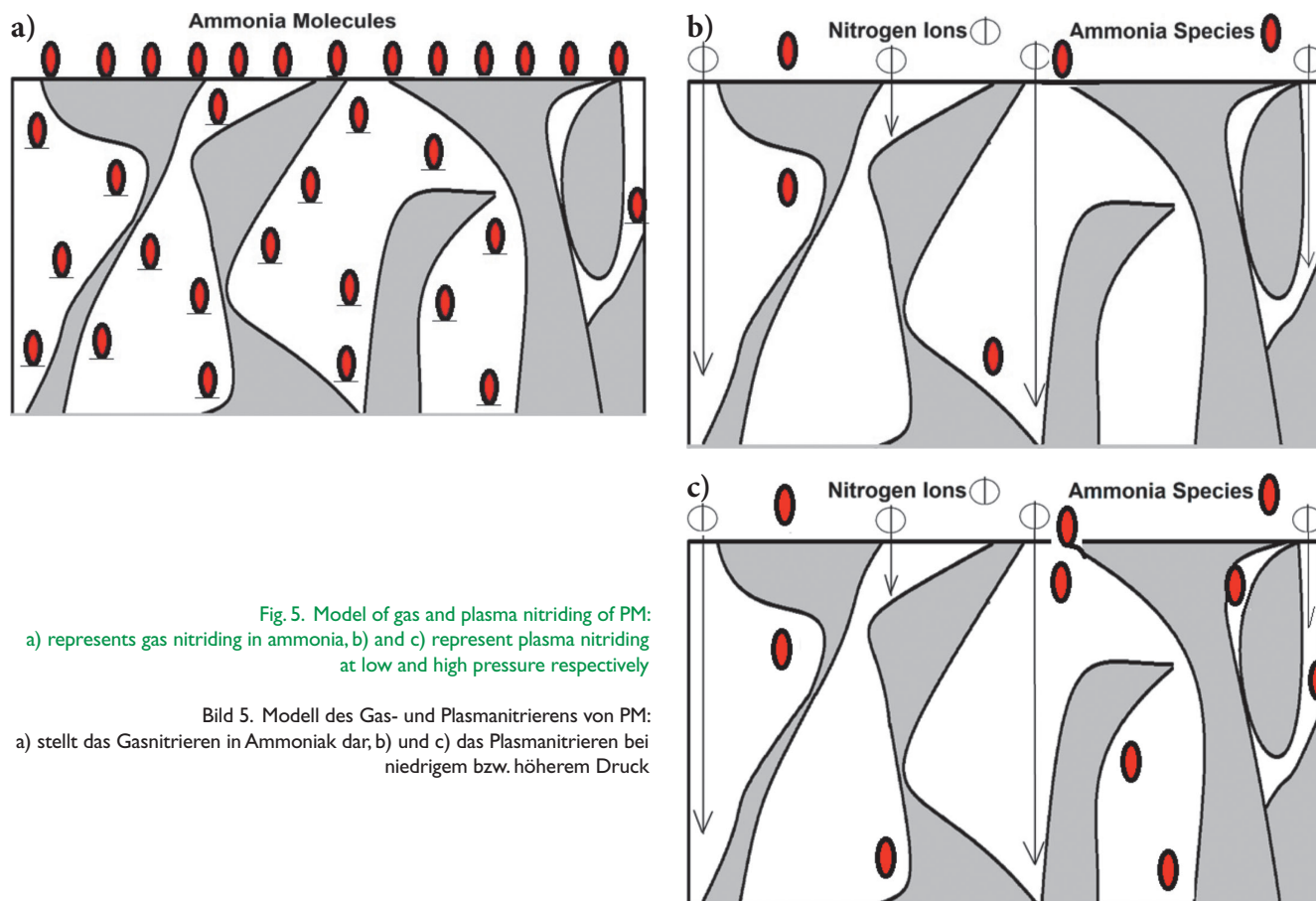


Fig. 5. Model of gas and plasma nitriding of PM: a) represents gas nitriding in ammonia, b) and c) represent plasma nitriding at low and high pressure respectively

Bild 5. Modell des Gas- und Plasmanitrierens von PM: a) stellt das Gasnitrieren in Ammoniak dar, b) und c) das Plasmanitrieren bei niedrigem bzw. höherem Druck

radicals formed from the mixture of nitrogen and hydrogen by processes of ionization, collisions and sputtering at the cathodic surface. It is known that increasing partial pressure of nitrogen to about 50 % in the plasma process increases the formation of those ammonia species [6, 7]. A similar effect is also achieved when the total pressure of the gas mixture, and therefore partial pressure of nitrogen, is increased. That is why plasma nitriding at higher pressure results in a locally deeper penetration of the nitrided layer into the surface than at lower gas pressure, see Figure 3 and 4.

Our observations can be summarized by the graphical model of plasma nitriding when applied to PM material, Figure 5.

When gas nitriding is applied to low-density PM, ammonia species can penetrate it deeply, through a significant thickness of the object, see Figure 5a. Practical results of this phenomena can be observed when a simple experiment is carried out with parts with 10–20 mm thickness. Those parts/samples disintegrate into hundreds of small pieces when impacting a concrete floor.

The schematic representation of the nitriding reaction occurring during plasma process is presented in Figure 5b and c. As can be seen, electrically ionized species (ions) move approximately perpendicularly to the surface and are neutralized after first collisions

Ammoniakmoleküle und  $NH_x$ -Radikale kommen, die sich aus dem Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff durch Prozesse der Ionisation, Kollisionen und Sputtern an der kathodischen Oberfläche bilden. Es ist bekannt, dass eine Erhöhung des Partialdrucks von Stickstoff auf etwa 50 % im Plasmaprozess die Bildung dieser Ammoniakspezies erhöht [6, 7]. Ein ähnlicher Effekt wird auch erreicht, wenn der Gesamtdruck des Gasgemisches und damit der Partialdruck des Stickstoffs erhöht wird. Deshalb führt das Plasmanitrieren bei höherem Druck zu einem lokal tieferen Eindringen der Nitrierschicht in die Oberfläche als bei niedrigerem Gasdruck, siehe Bild 3 und 4.

Unsere Beobachtungen lassen sich durch das grafische Modell des Plasmanitrierens bei Anwendung auf PM-Material zusammenfassen, Bild 5.

Wenn das Gasnitrierungsverfahren auf PM mit niedriger Dichte angewendet wird, können Ammoniakspezies tief in das Material eindringen, und zwar durch eine beträchtliche Dicke des Objekts, siehe Bild 5a. Praktische Auswirkungen dieses Phänomens können beobachtet werden, wenn ein einfacher Falltest mit Teilen von 10–20 mm Dicke durchgeführt wird. Diese Teile/Proben zerfallen beim Aufprall auf einen Betonboden in Hunderte von kleinen Stücken.

Eine schematische Darstellung der Nitrierreaktion, die während des Plasmaprozesses auftritt, ist in Bild 5b und c dargestellt. Wie man sieht, bewegen sich elektrisch ionisierte Spezies (Ionen) ungefähr senkrecht zur Oberfläche und werden nach den ersten

with it. Therefore, they can penetrate only those cavities (porosities) which are open at the surface. On the other hand, ammonia molecules formed in the plasma have much longer intermediate times and free paths (ammonia is detected even at the exhaust of the system in the vacuum pump), and because of that, it can penetrate those porosities much deeper than ions or active nitrogen atoms before being decomposed completely into nitrogen and hydrogen molecules. As a result, since the amount of ammonia generated in plasma depends on the pressure used [6, 7], the layer formed in PM at higher pressure can be much deeper than the layer formed at lower pressure. The severity of this effect might also depend on a local density and homogeneity of PM.

Zusammenstoßen mit ihr neutralisiert. Daher können sie nur in die Hohlräume (Porositäten) eindringen, die an der Oberfläche offen sind. Andererseits haben die im Plasma gebildeten Ammoniakmoleküle viel höhere Stabilität und freie Weglängen (Ammoniak wird sogar am Auslass der Anlage in der Vakuumpumpe nachgewiesen) und können deshalb viel tiefer in diese Porositäten eindringen als Ionen oder aktive Stickstoffatome, bevor sie vollständig in Stickstoff- und Wasserstoffmoleküle zerlegt werden. Da die Menge des im Plasma erzeugten Ammoniaks vom verwendeten Druck abhängt [6, 7], kann die im PM bei höherem Druck gebildete Schicht viel dicker sein als die bei niedrigerem Druck gebildete Schicht. Die Schwere dieses Effekts kann auch von der lokalen Dichte und Homogenität der PM abhängen.

## References

1. Roliński, E.: Plasma Assisted Nitriding and Nitrocarburizing of Steel and other Ferrous Alloys. Thermochemical Surface Engineering of Steels, E. J. Mittemeijer, M. A. J. Somers (eds.), Woodhead Publishing, Witney, UK, 2014, pp. 413–449, DOI:10.1016/C2013-0-16318-0
2. Hudis, M.: Study of ion-nitriding. *J. Appl. Physics* 44 (1973) 4, pp. 1489–1496, DOI:10.1063/1.1662398
3. Walkowicz, J.: Comparative evaluation of the intensity of ion and gas nitriding processes on the basis of conformity analysis of nitrided layers phase composition with the Lehrer's phase balance diagram. *Problemy Eksploatacji* 48 (2003) 1, pp. 45–53, in Polish
4. Walkowicz, J.; Supiot, P.; Smolik, J.; Grushin, M.: The influence of the N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> 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, DOI:10.1016/j.surfcoat.2003.10.151
5. Danninger, H.; Dlapka, M.: Heat Treatment of Sintered Steels-what is different? *HTM J. Heat Treatm. Mat.* 73 (2018) 3, pp. 117–130, DOI:10.3139/105.110353
6. Klümper-Westkamp, H.; Gaus, J.-H.; Bischoff, S.; Rohde, J.; Winter, K.-M.: Neues kennzahlbasiertes Regelungskonzept für das kontrollierte Plasmanitrieren und -nitrocarburieren. *HTM J. Heat Treatm. Mat.* 68 (2013) 5, pp. 208–213, DOI:10.3139/105.110198
7. Skalecki, M.-G.; Klümper-Westkamp, H.; Hoffmann, E.; Zoch, H.-W.; Bischoff, S.; Rohde, J.: Plasma nitriding potential and a new modeling approach for plasma

nitriding process control. Proc. 28<sup>th</sup> ASM Heat Treating Society Conference, 20–22.10.15, Detroit, Michigan, USA, ASM Int., Curran Associates, Red Hook, NY, USA, pp. 325–328

8. Roliński, 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, 11-14.04.05, Paper 2005-01-0722, SAE International, Warrendale, PA, USA
9. Roliński, 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, DOI:10.1007/s11665-009-9352-7

## Bibliography

DOI:10.1515/htm-2020-0004

HTM J. Heat Treatm. Mat.

76 (2021) 1; page 58-63

© 2021 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston, Germany

ISSN 1867-2493, e-ISSN 2194-1831