

AZOTOWANIE GAZOWE STALI NIERDZEWNYCH UTWARDZANYCH WYDZIELENIOWO

GAS NITRIDING OF PRECIPITATION-HARDENING STAINLESS STEELS

Poddano azotowaniu gazowemu nierdzewną stal utwardzaną wydzieleniowo 17-4PH. Jako metodę aktywacji zastosowano dodatek do atmosfery chlorowodoru, będącego produktem dysocjacji chlorku amonowego. Wytworzone warstwy charakteryzowały się wysoką twardością, niewielką kruchością, przy czym zarówno twardość jak i grubość warstwy są funkcją temperatury azotowania. Określono optymalny zakres temperatur obróbki cieplno - chemicznej. Potwierdzono wpływ zachodzących podczas obróbki cieplnej procesów wydzieleniowych na przebieg azotowania oraz na strukturę i właściwości wytwarzanych warstw.

Słowa kluczowe: azotowanie gazowe, stale nierdzewne utwardzane wydzieleniowo

In this paper investigation results of nitrated layers on 17-4PH stainless steel have been presented. Addition of ammonia chloride to nitriding atmosphere was applied as activation method. Microhardness of created layers reaches 1300 HV. Plastic properties were also satisfactory. Both hardness and thickness depend on nitriding temperature. Optimum temperature range of thermo - chemical treatment was determined. Influence of precipitate processes taking place during heat treatment on nitriding kinetics and layer properties was proved.

Keywords: gas nitriding, precipitation-hardening stainless steels

1. Wprowadzenie

Współczesna inżynieria powierzchni zna szereg metod podwyższenia odporności na zużycie tribologiczne, jednakże w przypadku skomplikowanego kształtu oraz znacznej liczby powierzchni wewnętrznych elementów maszyn eliminuje większość z nich. Ma to miejsce na przykład podczas prób zwiększenia odporności na zużycie tribologiczne kół wirników wąskokanałowych sprzężarek promieniowych wytwarzanych z nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo, często narażonych ze względu na charakter eksploatacji na oddziaływanie dużych sił odśrodkowych i środowiska o właściwościach korozyjnych i erozyjnych. W takim przypadku najbardziej efektywną metodą utwardzania warstwy wierzchniej może być azotowanie [1 - 4], a najwłaściwsze wydaje się azotowanie gazowe. Azotowanie nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo jest procesem złożonym ze względu na pasywację stali utrudniającą lub uniemożliwiającą wytworzenie warstwy dyfuzyjnej [5] oraz możliwość wpływu na kinetykę azotowania i właściwości warstwy dyfuzyjnej złożonych procesów wydzieleniowych przebiegających podczas obróbki cieplnej stali. Jak dotychczas dane literaturowe na temat azotowania dyfuzyjnego martenzytycznych stali nierdzewnych utwardzanych wydzieleniowo są bardzo nieliczne i nie dotyczą wymienionych zagadnień [1, 6 - 9]. Autor, w wyniku dotychczasowych badań potwierdził wpływ procesów wydzieleniowych zachodzących podczas obróbki cieplnej stali na kinetykę azotowania oraz strukturę i właściwości warstwy azotowanej na stalach nierdzewnych utwardzanych wydzieleniowo. Optymalne planowanie procesu obróbki cieplno - chemicznej wymaga szczegółowej wiedzy dotyczącej struktury i właściwości warstwy azotowanej na stalach nierdzewnych utwardzanych wydzieleniowo jak i znajomości procesów wydzieleniowych, jakie mogą mieć miejsce w warstwie wierzchniej podczas azotowania. Uzasadnia to podjęcie badań na temat wpływu obróbki cieplnej nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo na proces ich azotowania gazowego. Badania te zostały przeprowadzone na stali 17-4PH (Tab. 1, 2).

Tab. 1. Skład chemiczny stali 17-4PH [% wag.]

C	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Nb+Ta
0,07 max	1 max	0,04 max	0,03 max	15-17,5	3-5	3-5	0,15-0,45

Tab. 2. Wybrane właściwości mechaniczne stali 17-4PH

Rm [MPa]	R _{0,2} [MPa]	Udarność KV [J]	Twardość HRC
900-1400	590-1280	20-135	27-44

Obróbka cieplna stali 17-4PH polega na przesycaaniu w temperaturze 1040°C z chłodzeniem w oleju lub w powietrzu oraz na utwardzaniu w temperaturze od 482°C do 780°C, w zależności od wymaganych właściwości mechanicznych [10]. Struktura stali 17-4PH po przesycaaniu składa się z martenzytu, z niewielkiej ilości ferrytu oraz nielicznych wydzieleni NbC [11]. Brak jest wydzieleni faz umacniających w martenzytynie, w ferrytynie zaś zaobserwowano ich obecność i są to kuliste wydzielenia o strukturze RSC bogate w miedź o średnicy około 150 nm. W wyniku starzenia w strukturze tworzą się bogate w miedź koherentne z martenzytem kuliste wydzielenia o strukturze RPC. W wyniku najczęściej stosowanego starzenia w temperaturze 580°C i czasie 4h, obecne w strukturze wydzielenia umacniające zawierają około: 55 % at. Cu, 30 % at. Fe, 10 % at. Cr, 5% at. Ni i mają średnicę około 3 nm [11].

2. Metodyka badań eksperymentalnych

Wysoka zawartość chromu w użytej do badań stali 17-4PH powoduje silną skłonność do pasywacji, co kwalifikuje ją jako stal trudnoazotującą się, a więc azotowanie możliwe jest pod warunkiem zastosowania aktywacji powierzchni. Spośród wielu metod aktywacji powierzchni wybrano aktywację przy użyciu chlorowodoru, będącego produktem dysocjacji chlorku amonowego, gdyż pomimo swoich wad nadaje się do obróbki w atmosferze gazowej. Przeprowadzono szereg procesów azotowania przy różnych parametrach technologicznych w celu określenia ich korelacji z budową i właściwościami wytworzonych warstw. Podjęta została próba określenia wpływu stanu obróbki cieplnej oraz procesów wydzie-

Tab. 3. Parametry obróbki cieplnej i przygotowania powierzchni stali przed azotowaniem oraz parametry azotownia

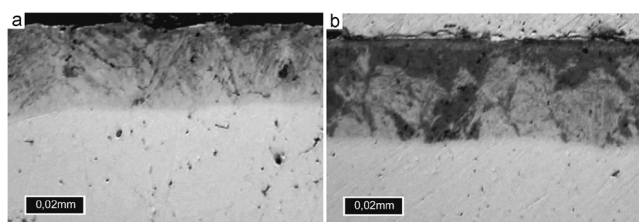
Przygotowanie powierzchni przed azotowaniem	Obróbka cieplna stali przed azotowaniem	Stopień dysocjacji amoniaku [%]	Temperatura azotowania [°C]	Czas azotowania [h]
1. trawienie HCl, 70°C 2. szlifowanie	1. przesykanie: 1040°C/1h 2. przesykanie: 1040°C/1h, starzenie: 450 - 700°C/8h	25 - 40	500 - 600	4 - 8

leniowych zachodzących podczas azotowania na sam proces azotowania. W tym celu poddano azotowaniu stal w stanie przesyconym oraz przesyconym i starzonym.

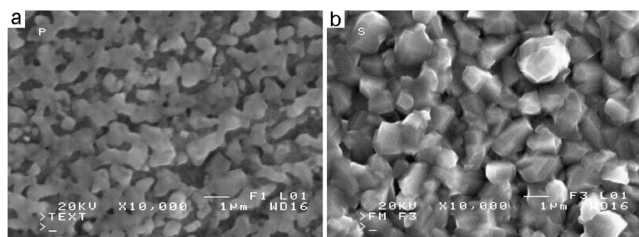
Na wytworzonych warstwach dyfuzyjnych przeprowadzono badania: metalograficzne na mikroskopie optycznym i skaningowym (Jeol JSM-6100), rozkładu pierwiastków metodą EDS (system Link ISIS firmy Oxford), metodą WDS (system IBEX firmy Noran Instruments), składu fazowego na dyfrakto-metrze rentgenowskim Dron 3 z oprogramowaniem XRAYAN (CoK α) i pomiary mikro-twardości na mikrotwardościomierzu Buehler 2000.

3. Wyniki badań

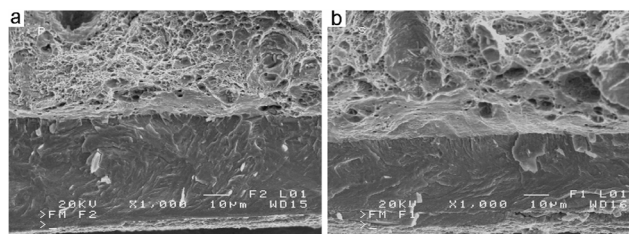
Warstwy azotowane na stali 17-4PH charakteryzują się równomierną grubością na całej powierzchni, nie stwierdzono obecności pęknięć, złuszczeń ani porowatości, mogących wskazywać na nadmierną kruchość warstwy. Obraz odcisków węgelnika po pomiarach mikro-twardości również świadczy o akceptowalnej plastyczności warstwy. Na rysunkach 1b i 2a widoczna jest cienka warstewka azotku typu ϵ (Fe_2N). Na uwagę zasługuje również obraz powierzchni azotowanej na stali przesyconej (Rys. 2a) i na stali starzonej (Rys. 2b) próbek o identycznie przygotowanej powierzchni przed azotowaniem i azotowanych w tym samym procesie. Na powierzchni stali azotowanej po przesykaniu (1040°C/1h) i starzeniu (700°C/8h) widać grubszą warstewkę dużo bardziej wykształconych azotków niż na powierzchni stali przesykanej (1040°C/1h) przed azotowaniem. Na mikrofotografiach przełomów (Rys.3) przez warstwy azotowane zaobserwowano strefę przejściową pomiędzy kruchą warstwą, a plastycznym rdzeniem, której przełom ma charakter plastyczno – kruchy. Występowanie takiej strefy jest korzystne ze względu na właściwości mechaniczne materiału.



Rys. 1. Mikrostruktury warstw azotowanych w temperaturze 550°C, w czasie 4h; a) - stal w stanie przesyconym, b) -stal starzona przed azotowaniem. Zgląd trawiony nitaliem



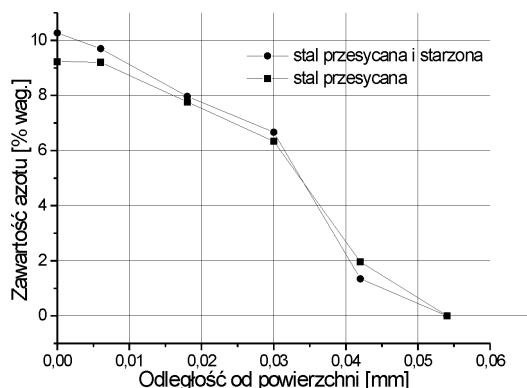
Rys. 2. Mikrofotografie (SEI) powierzchni azotowanych w temperaturze 550°C, w czasie 4h; a) - stal w stanie przesyconym, b) - stal przesycona i starzona przed azotowaniem



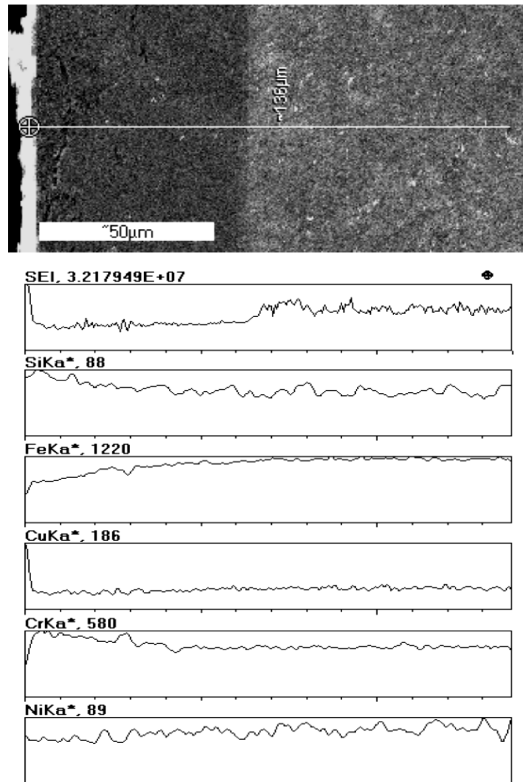
Rys. 3. Mikrofotografie (SEI) przełomów przez warstwy azotowane w temperaturze 550°C, w czasie 4h; a) stal w stanie przesyconym, b) stal starzona przed azotowaniem. Warstwa znajduje się w dolnej części zdjęć

Na podstawie analizy rozkładu liniowego pierwiastków w przekroju poprzecznym warstwy azotowanej (Rys. 5) stwierdzono, że koncentracja chromu, oraz w niewielkim stopniu krzemu rośnie w kierunku powierzchni warstwy, a stężenie niklu nieznacznie maleje. Dowiedziono również, że żelazo wykazuje skłonność do od-rzdeniowej dyfuzji i tworzy na powierzchni obrabianego materiału azotek Fe_2N , co potwierdza znaczny spadek koncentracji żelaza w strefie przypowierzchniowej. Stężenie miedzi na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej jest stałe. Analogiczne rozkłady koncentracji pierwiastków stopowych w przekroju poprzecznym warstwy azotowanej zaobserwowano w próbkach azotowanych we wszystkich parametrach procesu, przy czym wzrost temperatury powoduje większe gradienty koncentracji pierwiastków. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej metodą EDS wskazują na, potwierdzoną w wyniku badań dyfrakto-metrycznych, obecność w warstwie azotków bogatych w chrom uzasadniająca wysoką twardość warstwy.

W wyniku badań rozkładu stężenia pierwiastków przeprowadzonych metodą mikroanalizy rentgenowskiej ilościowej WDS stwierdzono różnicę w zawartości azotu w warstwach wytworzonych na stali 17 - 4PH w różnych stanach obróbki cieplnej (Rys.4). Większe stężenie azotu, szczególnie w strefie przypowierzchniowej zaobserwowano w warstwach wytworzonych na stali w stanie przesyconym i starzonym. Określone profile stężenia azotu w warstwie azotowanej na stali w różnych stanach obróbki cieplnej do-



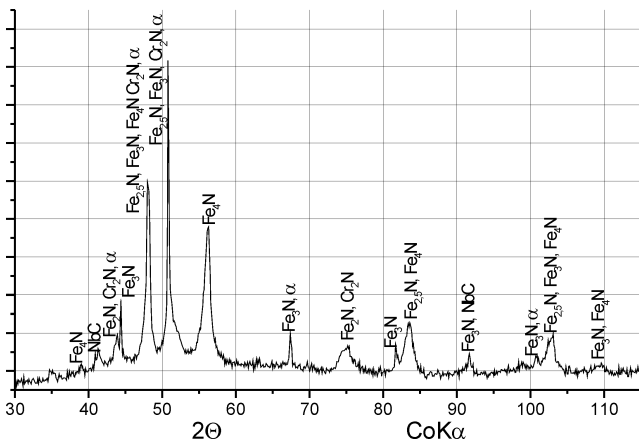
Rys.4 Rozkład azotu na przekroju warstwy azotowanej w temperaturze 550°C i czasie 4h na stali 17-4PH po przesykaniu oraz po starzeniu



Rys.5 Rozkład pierwiastków: Si, Fe, Cu, Cr, Ni na przekroju warstwy azotowanej w temperaturze 550°C i czasie 4h na stali 17-4PH po przesycaaniu i starzeniu przed azotowaniem

wodzą istnienia wpływu struktury przed azotowaniem oraz procesów wydzieleniowych w stali przed i w czasie azotowania na przebieg procesu.

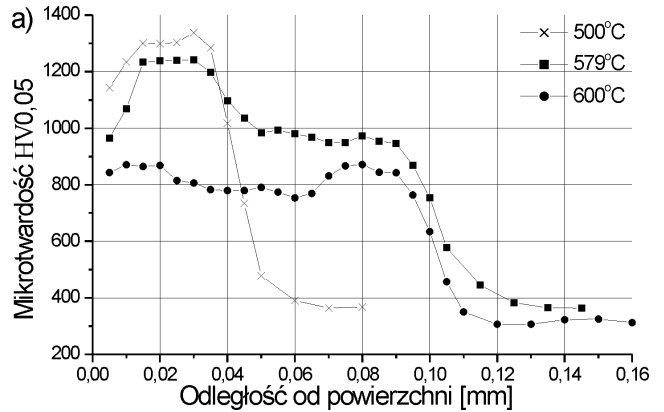
W celu identyfikacji składników fazowych warstwy azotowanej posłużono się dyfrakcją rentgenowską. Fragment dyfraktogramu warstwy azotowanej w temperaturze 570°C i w czasie 4h przedstawiony jest na rysunku 6.



Rys.6 Dyfraktogram warstwy azotowanej w temperaturze 570°C i w czasie 4h, na stali po przesycaaniu i starzeniu w temperaturze 600°C/4h, CoKα.

W wyniku badań dyfraktometrycznych stwierdzono, że wytworzone warstwy zbudowane są z: Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N , Cr_2N . Konfrontacja wyników badań dyfraktometrycznych z wynikami z mikro-

analizy rentgenowskiej, zarówno EDS jak i WDS pozwala na przypuszczenia, że warstwa zbudowana jest z azotków ϵ - Fe_2N w strefie przypowierzchniowej, dalej w głąb materiału z wydzieleni azotków Fe_3N i Fe_4N . Możliwa jest również obecność w warstwie azotków $(Fe, Cr)_3N$, $(Fe, Cr)_4N$ oraz $Fe_{2,5}N$ w osnowie przesyconego azotem martenzytu oraz ferrytu.



Rys. 7 Rozkłady mikrotwardości na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej w temperaturach: a)- 500, 579 i 600°C w czasie 8 godzin, stal przesycaana przed azotowaniem;

Wytworzone na stali 17-4PH warstwy azotowane charakteryzują się wysoką twardością, osiągającą wartość 1300HV (Rys.7). Twardość zależy przede wszystkim od temperatury procesu. Badane warstwy charakteryzowały się niższą twardością w strefie przypowierzchniowej, co potwierdza występowanie cienkiej warstewki azotków typu ϵ .

4. Podsumowanie

Wyniki badań dowodzą możliwości wytwarzania twardych warstw azotowanych na stalach nierdzewnych utwardzanych wydzieleniowo typu 17-4PH. Warstwy te charakteryzują się wysoką twardością, przy czym zarówno twardość jak i grubość warstwy są funkcją temperatury procesu.

Wyniki badań potwierdzają wpływ stanu obróbki cieplnej stali 17-4PH na przebieg azotowania, morfologię warstwy azotków na powierzchni, twardość oraz rozkład składników w warstwie. Warstwa wytworzona na stali uprzednio starzonej charakteryzuje się większą kruchością zaobserwowaną podczas pomiarów mikrotwardości w porównaniu do warstwy na stali po przesycaaniu.

Problematyka jest przedmiotem dalszych badań w celu gruntownego wyjaśnienia wpływu przemian strukturalnych na sam proces azotowania jak również na właściwości wytworzonej warstwy.

5. Literatura

- [1] Kochmański P., Nowacki J.: *Azotowanie nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo*, Inżynieria Materiałowa, nr 5, wrzesień - październik 2002.
- [2] Menthe E, Bulak A, Olfe J, Zimmermann A, Rie KT: *Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*, Surface & Coatings Technology, 133: 259-263; NOV 2000.
- [3] Berns H, Eul U, Heitz E, Juse RL: *Corrosion behavior of solution nitrided stainless steels*, High Nitrogen Steels 1998; 318-3: 517-522 1999.
- [4] Wang L, Xu B, Yu ZW, Shi YQ: *The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures*, Surface & Coatings Technology, 130: (2-3) 304-308, AUG 21 2000.
- [5] Baranowska J.: *Wpływ rozpylania katodowego na formowanie warstwy powierzchniowej w procesie azotowania gazowego*, Praca doktorska, Szczecin, 2001.
- [6] Karoliński W., Tacikowski J.: *Własności azotowanych stali martenzytycznych utwardzanych wydzieleniowo*. Inżynieria Powierzchni, nr 3, 1998.
- [7] Karlinski W, Tacikowski J, Wojtyra K: *Fatigue strength of nitrided 18Ni250 and 18Ni300 grade maraging steels*, Surface Engineering, 15: (6) 483-489 1999.
- [8] Biłous W.: *Azotowanie stali martenzytycznych utwardzonych wydzieleniowo typu maraging*. Technika Lotnicza i Astronautyczna, nr 3, 1977.
- [9] Hussain K, Tauqir A, ul Haq A, Khan KQ: *Influence of gas nitriding on fatigue resistance of maraging steel*, International Journal of Fatigue, 21: (2) 163-168 FEB 1999.
- [10] Armco 17-4PH precipitation-hardening stainless steel, Produkt Data Bulletin No.S-22, Oosterhout.
- [11] Murayama M., Katayama Y., Hono K.: *Microstructural evolution in 17-4PH stainless steel after aging at 400°C*, Metallurgical and Material Transactions; Warrendale; Feb 1999.

Mgr inż. Paweł Kochmański

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Szczecińska
70-310 Szczecin, Al. Piastów 19
Pawel.Kochmanski@ps.pl
