

OCENA WPLYWU AZOTOWANIA POWIERZCHNI STALI ZAWOROWYCH NA ICH ŻAROODPORNOŚĆ

W artykule przedstawiono ocenę wpływu azotowania powierzchni czterech gatunków stali zaworowych: X33CrNiMn23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8 na ich żaroodporność. Ocenę tą umożliwiło porównanie przebiegów kinetyki wysokotemperaturowego utleniania próbek, azotowanych i bez takiej modyfikacji. Zmodyfikowaną powierzchnię próbek stanowiła cienka warstwa azotków o grubości $< 0,5 \mu\text{m}$. Warstwa ta została wytworzona w warunkach wyładowania jarzeniowego. Utlenienie przeprowadzono w warunkach izotermicznych, w temperaturze 1173 K. Kinetykę utleniania określono ciągłą metodą mikrogravimetryczną. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że największą poprawę żaroodporności wykazała stal X50CrMnNiNbN21-9, nieznaczną poprawę żaroodporności wykazała stal X33CrNiMn23-8, natomiast dla pozostałych stali, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8, nie zaobserwowano pozytywnego wpływu przeprowadzonego azotowania na ich żaroodporność.

WSTĘP

Spośród czterech badanych w tej pracy gatunków stali zaworowych, które są obecnie stosowane do wyrobu zaworów w silnikach spalinowych, tj. X33CrNiMn23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8, jedynie stal X33CrNiMn23-8 cechuje się wystarczająco wysoką odpornością na wysokotemperaturową korozję w silnie agresywnym środowisku gazów spalinowych [1-11]. Żaroodporność pozostałych badanych gatunków stali jest znacznie gorsza. Wysoką żaroodporność stali X33CrNiMn23-8 jest wynikiem posiadania powstawania podczas procesu utleniania na jej powierzchni cienkiej warstwy produktów utleniania, tzw. zgorzeli, o dobrych właściwościach ochronnych. Wynika to z faktu występowania w zgorzeli m.in. tlenku chromu Cr_2O_3 , charakteryzującego się zarówno małym stężeniem defektów punktowych [12], jak i dobrą przyczepnością do podłoża stalowego w warunkach gwałtownych zmian temperatur (szoków termicznych) [13]. W przypadku stosowania do napędu silników paliw o zwiększonej zawartości biokomponentów, jak na przykład gazu LPG [14-16], zawory silnikowe, niezależnie od gatunku stali, z którego były wykonane, ulegają przyspieszonej korozji. Wynika to z bardziej agresywnych właściwości gazów spalinowych, powstałych z coraz powszechniej stosowanych paliw gazowych LPG i CNG oraz biopaliw, zawierających więcej niż 10 % biokomponentów, w porównaniu z benzyną i olejem napędowym co powoduje, że dotychczas stosowane zawory w silnikach spalinowych ulegają szybszemu zużyciu. W konsekwencji zachodzi konieczność prowadzenia dalszych badań zmierzających do poprawy ich odporności korozyjnej. Wyższą odporność korozyjną zaworów można uzyskać poprzez opracowanie nowych gatunków stali lub też modyfikując powierzchnię zaworów wykonanych z dotychczas stosowanych stali. Z praktycznego punktu widzenia, to drugie rozwiązanie wydaje się być bardziej uzasadnione, gdyż przy stosunkowo małych nakładach finansowych, można uzyskać znaczącą poprawę żaroodporności zaworów. Z powyższych względów, w pracy tej podjęto próbę poprawy żaroodporności czterech gatunków stali zaworowych, poddanych powierzchniowej modyfikacji, poprzez wytworzenie na ich po-

wierzchni cienkiej warstwy azotków w warunkach wyładowania jarzeniowego.

1. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

1.1. Materiał

Materiałem wyjściowym do badań były pręty wykonane z czterech gatunków stali zaworowych (X33CrNiMn23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8), których skład chemiczny przedstawiono w tabeli 1.

1.2. Metodyka badań

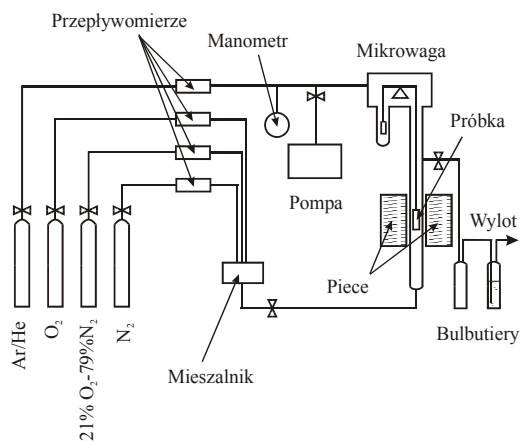
Z każdego gatunku stali wykonano po dwie próbki w postaci dysków o średnicy 20 mm i grubości 1 mm. W celu uzyskania lustrzanego polysku powierzchnie próbek szlifowano papierami ściernymi i polerowano pastą diamentową. Modyfikację powierzchni, przeprowadzono metodą azotowania jarzeniowego dla każdego materiału próbki. Azotowanie przeprowadzono w specjalnej aparaturze do chemicznego otrzymywania warstw z fazy gazowej ze wspomaganiami plazmochemicznym. Obróbka w komorze reakcyjnej aparatury obejmowała dwa następujące po sobie procesy, tj. obustronne trawienie jonowe powierzchni stali oraz proces azotowania w warunkach plazmy wzbudzonej falami radiowymi, o parametrach podanych w tabeli 2. Urządzenie umożliwiło prowadzenie procesów trawienia/azotowania powierzchni stali jednocześnie dla czterech próbek.

Proces trawienia jonowego przeprowadzono w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń w postaci tlenków, obecnych na powierzchni stali. Następnie próbki poddane zostały procesowi azotowania, w mieszaninie azotu i wodoru, w stosunku 5:8. Taki skład atmosfery azotującej został ustalony doświadczalnie na podstawie badań wstępnych, mających na celu określenie stabilności prowadzonych procesów i jak najlepszego stopnia przyswajania azotu podczas obróbki powierzchniowej stali. W warunkach optymalnych zawartość azotu na powierzchni azotowanych próbek wynosiła ok. 10 % wagowych. Tego typu warstwy powierzchniowe, charakteryzujące się wysoką twardością rzędu 1100 – 1200 HV, w znaczący sposób po-

prawią ścieralność stali austenitycznych, zachowując przy tym ich dobrą wytrzymałość zmęczeniową [17-20].

Parametry procesu azotowania przedstawiono w tabeli 2.

Badania żaroodporności nieazotowanych i azotowanych próbek ze stali zaworowych przeprowadzono ciągłą metodą mikrogravimetryczną. Zastosowaną aparaturę przedstawiono schematycznie na rys. 1. Pomiar polegał na rejestracji przyrostów masy utlenianych kolejno próbek stalowych, z dokładnością rzędu 10^{-6} g, w funkcji czasu reakcji, w stałej temperaturze 1173 K, przy ciągłym przepływie tlenu (o czystości 99,99%) o ciśnieniu 10^5 Pa.



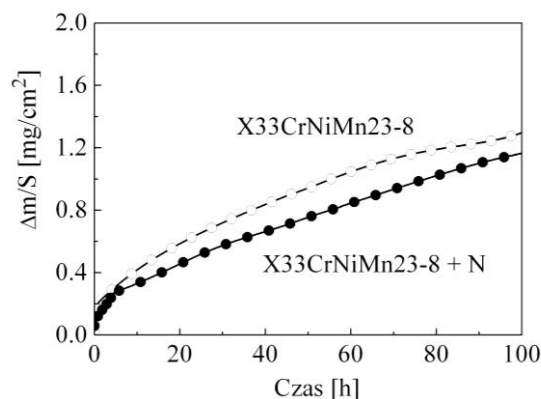
Rys. 1. Schemat zastosowanej aparatury mikrogravimetrycznej do badania kinetyki utleniania

2. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

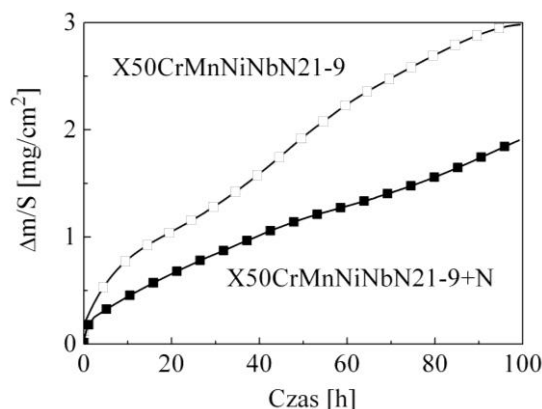
Dla każdej badanej stali, azotowanej i nieazotowanej, wyznaczono krzywe określające kinetykę ich utleniania (rys. 2-5). Krzywe te umożliwiają bezpośrednią ocenę wpływu azotowania na żaroodporność badanych stali.

Tab. 2. Parametry procesów modyfikacji powierzchni

Parametr	Trawienie jonowe	Azotowanie
Temperatura procesu [K]	297	673
Ciśnienie robocze [Pa]	133,3	133,3
Prekursory gazowe/przepływ [cm ³ /s]	Ar/4,17	N ₂ /2,5 H ₂ /4
Moc generatora plazmy RF [W]	40	100
Napięcie [V]	-	240
Gęstość prądu [A/dm ²]	-	1,3
Czas procesu [s]	2700	10800



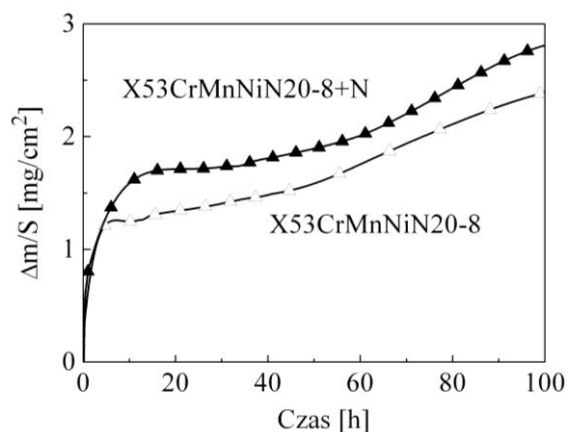
Rys. 2. Kinetyka utleniania stali X33CrNiMn23-8 w temperaturze 1173 K



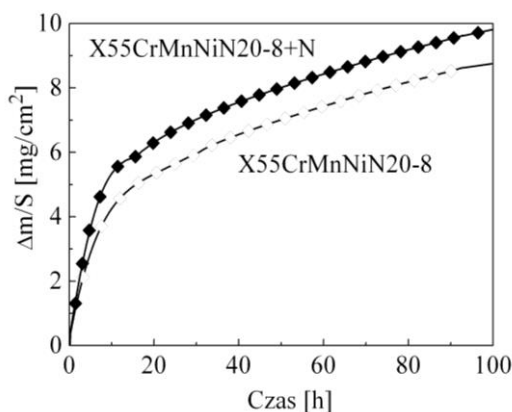
Rys. 3. Kinetyka utleniania stali X50CrMnNiNbN21-9

Tab. 1. Skład chemiczny badanych stali zaworowych

Gatunek stali	C	Mn	Si	Cr	Ni	N	W	Nb	S	P	Mo	Fe
X33CrNiMn23-8	0,35	3,3	0,63	23,4	7,8	0,28	0,02	-	<0,005	0,014	0,11	reszta
X50CrMnNiNbN21-9	0,54	7,61	0,30	19,88	3,64	0,44	0,86	2,05	0,001	0,031	-	reszta
X53CrMnNiN20-8	0,53	10,3	0,30	20,5	4,1	0,41	-	-	<0,005	0,04	0,12	reszta
X55CrMnNiN20-8	0,55	0,17	0,17	20,0	2,3	0,38	-	-	<0,005	0,03	0,11	reszta



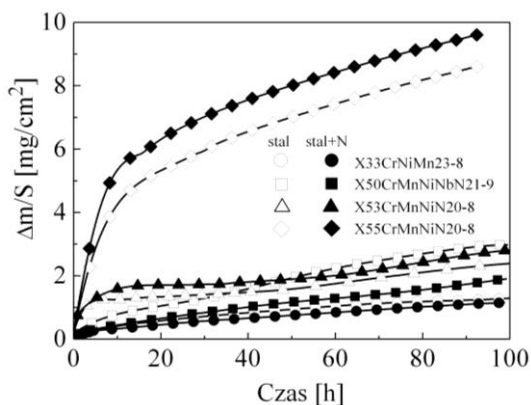
Rys. 4. Kinetyka utleniania stali X53CrMnNiN20-8 w temperaturze 1173 K



Rys. 5. Kinetyka utleniania stali X55CrMnNiN20-8 w temperaturze 1173 K

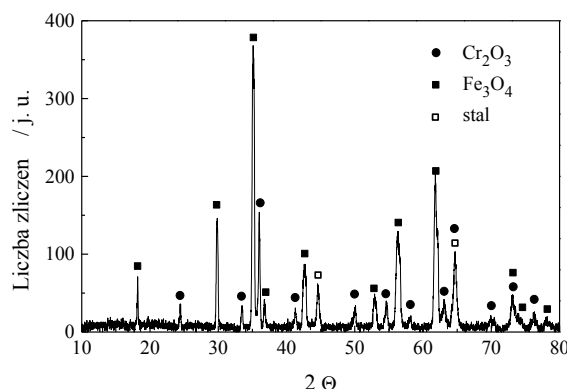
Z przeprowadzonej analizy wykresów przedstawionych na rys. 2-5 wynika, że największą poprawę żaroodporności wykazała azotowana stal X50CrMnNiNbN21-9, z kolei azotowanie stali X33CrNiMn23-8 poprawia jej żaroodporność tylko w nieznacznym stopniu. Żaroodporność pozostałych gatunków stali zaworowych, tj. X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8, jest niższa od tej, jaką wykazują bez procesu azotowania ich powierzchni. Należy podkreślić, że wśród badanych stali tylko wzrost żaroodporności azotowanej stali X50CrMnNiNbN21-9 może być rozważony pod kątem jego praktycznego zastosowania. Ponadto, z przedstawionych wykresów wynika, że kinetyka przebiegu procesu korozji wszystkich badanych stali jest złożona. Przebieg utleniania stali X33CrNiMn23-8 i 55CrMnNiN20-8, jest najbardziej zbliżony do przebiegu opisywanego prawem parabolicznym (rys. 2 i 5). Kinetyka przyrostu masy utlenianych próbek stali X33CrNiMn23-8 i X50CrMnNiNbN21-9 (rys. 2 i 3) nie wykazuje okresu początkowego, podczas gdy pozostałe stale, przez około 15 godzin od rozpoczęcia reakcji, utleniają się stosunkowo szybko, a następnie szybkość ich utleniania ulega wyraźnemu zmniejszeniu.

Na rys. 6 przedstawia zbiorczo, wszystkie wyniki badań kinetyki utleniania badanych stali. Przedstawione na tym rysunku wykresy wskazują, że stal X33CrNiMn23-8 posiada największą żaroodporność, która jest wyższa od każdej innej gatunku stali zaworowej, w tym również od modyfikowanej stali X50CrMnNiNbN21-9, dla której stwierdzono największy wzrost żaroodporności po azotowaniu. Natomiast najszybciej utlenia się stal X55CrMnNiN20-8, dla której zastosowane azotowanie działa odwrotnie do zamierzonego celu, obniżając jej żaroodporność.



Rys. 6. Porównanie przebiegu kinetyki utleniania niemodyfikowanych powierzchniowo stali zaworowych oraz stali azotowanych

Przeprowadzone dodatkowo badania rentgenograficzne nie wykazały różnic między składem fazowym zgorzeliny powstałej na niemodyfikowanej i modyfikowanej powierzchniowo stali X33CrNiMn23-8. Przykładowy skład fazowy azotowanej ww. stali przedstawiono na rys.7.



Rys. 7. Skład fazowy zgorzeliny tlenkowej powstałej na stali X33CrNiMn23-8 modyfikowanej metodą azotowania jarzeniowego

PODSUMOWANIE

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że badane stale zaworowe X33CrNiMn23-8 i X50CrMnNiNbN21-9 z azotowaną powierzchnią charakteryzują się lepszymi właściwościami żaroodpornymi od tych samych stali bez modyfikacji. Największą poprawę żaroodporności pomiędzy niemodyfikowaną, a modyfikowaną powierzchnią zaobserwowano dla stali X50CrMnNiNbN21-9. W przypadku stali X33CrNiMn23-8 poprawa ta jest znacznie mniejsza. Wyjaśnienie negatywnego wpływu oddziaływania zastosowanej warstwy azotowanej na żaroodporność stali X53CrMnNiN20-8 i X55CrMnNiN20-8 będzie przedmiotem dalszych badań z użyciem mikroskopu skaningowego SEM i transmisyjnego TEM.

BIBLIOGRAFIA

- Jurasz Z, Adamaszek K., Grzesik Z. i Mrowec S., *Własności żaroodporne stali typu X33CrNiMn23-8, stosowanej do wyrobu zaworów w silnikach samochodowych*, Ochrona przed Ochrona przed korozją, **11s/A**, 248-252 (2005).
- Adamaszek K., Jurasz Z., Swadźba L., Grzesik Z., Mrowec S., *The Influence of Hybrid Coatings on Scaling-resistant Properties of X33CrNiMn23-8 Steel*, High Temperature Materials and Processes, **26**, 115-122 (2007).
- Jurasz Z., Adamaszek K., Janik R., Grzesik Z., Mrowec S., *High temperature corrosion of valve steels in atmosphere containing water vapor*, Journal of Solid State Electrochemistry, **13**, 1709-1714 (2009).
- Grzesik Z., Mrowec S., Jurasz Z., Adamaszek K., *The behavior of valve materials utilized in Diesel engines under thermal shock conditions*, High Temperature Materials and Processes, **29**, 35-45 (2010).
- Grzesik Z., Migdalska M., Mrowec S., *Corrosion behavior of valve steels in oxidizing atmosphere containing acetic acid*, High Temperature Materials and Processes, **29**, 203-214 (2010).
- Grzesik Z., Adamaszek K., Jurasz Z., Mrowec S., *Corrosion of valve steels in combustion gases of Diesel engines under*

- thermal shock conditions, Defect and Diffusion Forum, 323-325, 327-332 (2012).
7. Grzesik Z., Jurasz Z., Adamaszek K., Mrowec S., *Oxidation Kinetics of Steels Utilized in the Production of Valves in Automobile Industry*, High Temperature Materials and Processes, 31, 775-779 (2012).
 8. Grzesik Z., Smola G., Adamaszek K., Jurasz Z., Mrowec S., *Thermal shock corrosion of valve steels utilized in automobile industry*, Oxidation of Metals, 80, 147-159 (2013).
 9. Grzesik Z., Smola G., Adamaszek K., Jurasz Z., Mrowec S., *High Temperature corrosion of valve steels in combustion gases of petrol containing ethanol addition*, Corrosion Science, 77, 369-374 (2013).
 10. Grzesik Z., Migdalska M., Mrowec S., *The influence of yttrium on high temperature oxidation of valve steels*, High Temperature Materials and Processes, 34, 115-121 (2015).
 11. Dulińska D., Pawlak W., Grzesik Z., *The prospects in designing new generation of high temperature coatings in automobile engines*, Archives of Metallurgy and Materials, 60, 903-907 (2015).
 12. Kofstad P., *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London and New York, 1988.
 13. Mrowec S. and T. Werber, *Modern Scaling-Resistant Materials*, National Bureau of Standards and National Science Foundation, Washington D.C., 1982.
 14. Hamelinck C. N., A.P.C. Faaij, *Outlook for advanced biofuels*, Energy Policy, 34 3268-3283 (2006).
 15. Orhan S., Dulger Z., Kahraman N., Veziroglu T. N., *Internal combustion engines fueled by natural gas-hydrogen mixtures*, Int. J. Hydrogen Energy, 29 1527-1539 (2004).
 16. Agarwal A.K., *Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines*, Progress in Energy and Combustion Science, 33 233-271 (2007).
 17. Wierzchoń T., Skolek E., Zajączkowska A., Czarnowska E., *Structure and properties of the oxynitrided layer produced on 316L steel for medical applications*, Proc. of the 15th JFHTSE – Vienna, Austria, 566, 2006.
 18. Trojanowski J., Nakonieczny A., Babul T., Wierzchoń T., *Proces azotowania i węglazotowania jarzeniowego w motoryzacji*, Inżynieria Powierzchni, 4 1 (2007).
 19. Skolek E., J. Kamiński, T. Wierzchoń, *Odporność korozyjna warstw azotowanych wytwarzanych na stali 316L w warunkach wyładowania jarzeniowego*, Ochrona przed Korozją, 11s/A 224 (2006)
 20. Suś-Ryszkowska M., Matysiak H., Skolek E., Wierzchoń T., Kurzydłowski K.J., *Structure and properties of the glow discharge nitrided layer produced on austenitic stainless steel*, Advances in Materials Science, 8, 38 (2008).

Evaluation of effect of surface nitriding of valve steels on their heat resistance

In this paper evaluation of effect of nitrided surface of valve steels, X33CrNiMn23-8, X50CrMnNiNbN21-9, X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 on their heat resistance was presented. This evaluation was performed by comparison of courses of kinetics of high-temperature oxidation of nitrided valve steel with samples without such modification. The nitrided layer with depth < 0,5 μm was generated in glow discharge conditions. Experiment of oxidation of investigated steels was carried out by continuous microgravimetric method in isothermal condition at 1173 K. On the basis of obtained results, it was stated the highest improvement of heat resistance properties shows X50CrMnNiNbN21-9 steel. The lower improvement of heat resistance shows X33CrNiMn23-8 steel, whereas for other investigated X53CrMnNiN20-8 and X55CrMnNiN20-8 steels a positive effect of nitriding on their heat resistance was not observed

Autor:

dr inż. **Zbigniew Jurasz** – Instytut Badań i Rozwoju Motoryzacji BOSMAL Sp. z o.o. , 43-300 Bielsko- Biała, ul. Sarni Stok 93