

mgr inż. Szymon Głowacki, mgr inż. Andrzej Majchrzak,
mgr inż. Walerian Majchrzak

Institut Obróbki Plastycznej, Poznań

WPŁYW PROPORCJI SKŁADNIKÓW ATMOSFERY AZOTUJĄCEJ NA STRUKTURĘ WARSTWY AZOTOWANEJ JONOWO

Streszczenie

Badano skład fazowy i strukturę warstwy azotowanej jonowo w atmosferze $H_2 - N_2$, o zawartości azotu wynoszącej: 3; 5; 9 lub 26%. Próbki były wykonane ze stali do azotowania 38HMJ i stali narzędziowej do pracy na gorąco WCL. Przedstawiono wyniki badań warstwy wierzchniej azotowanych próbek za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego i świetlnego mikroskopu metalograficznego. Stwierdzono, że wzajemne proporcje azotu i wodoru w atmosferze azotującej mają istotny wpływ na budowę warstwy azotowanej jonowo. Badania rentgenowskie ograniczone były do warstwy o grubości 0,1 mm.

Słowa kluczowe: azotowanie jonowe, atmosfera azotująca, warstwa azotowana, struktura, badanie rentgenowskie, obraz mikroskopowy

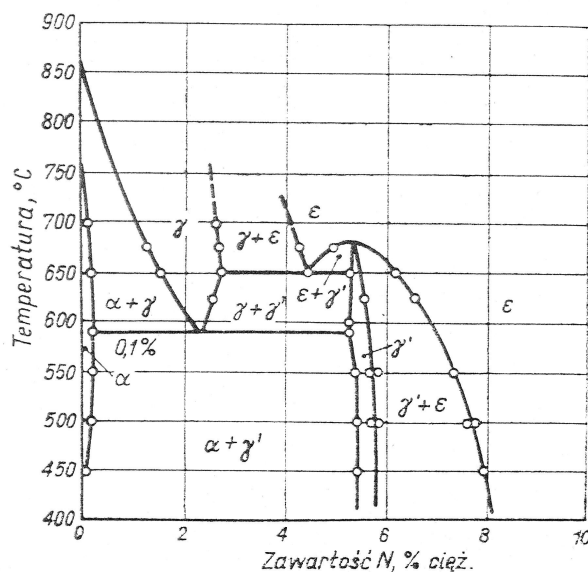
We wcześniejszej publikacji w *Obróbce Plastycznej Metali* [1] przedstawiono wyniki badań zmierzających do określenia zależności grubości warstwy azotowanej jonowo od zawartości azotu w mieszaninie $H_2 - N_2$, stanowiącej atmosferę wypełniającą komorę roboczą urządzenia JONIMP 900/500 w czasie opisaną obróbki dyfuzyjnej. W trakcie tych doświadczeń badano również wpływ wzajemnej proporcji składników atmosfery na skład fazowy oraz mikrostrukturę warstwy azotowanej.

1. Budowa warstwy azotowanej

Zgodnie z wykresem układu równowagi żelazo – azot (rys. 1 [2]), w warstwie azotowanej mogą występować różne fazy. W trakcie azotowania przy temperaturze w zakresie do 590 °C w skład warstwy azotowanej mogą wchodzić trzy fazy: α , γ' , ϵ .

Faza α jest roztworem stałym azotu w żelazie α , w którym zawartość N wynosi ok. 0,1%. Faza międzywęzłowa γ' (Fe_4N) zawiera 5,5 ÷ 5,9% N, a w fazie międzywęzłowej ϵ (Fe_2N) zawartość azotu wynosi

więcej niż 8%. Podobnie jak w czystym żelazie (ferrycie), w stalach stopowych, w odpowiednich warunkach azotowania, tworzą się kolejno warstwy nasycone azotem – najpierw faza α , potem $\gamma' + \alpha$, następnie $\epsilon + \gamma' + \alpha$, przy jednoczesnym powstawaniu azotków dodatków stopowych, takich jak np.: TiN, CrN, MoN, AlN, VN.



Rys. 1. Układ równowagi fazowej żelazo – azot [2]

Grubość stref poszczególnych faz i ich mieszanin zależy od temperatury i czasu procesu azotowania oraz od wzajemnej proporcji składników mieszaniny gazowej ($H_2 + N_2$), stanowiącej atmosferę w komorze roboczej urządzenia do azotowania jonowego.

W wyniku azotowania jonowego można uzyskać w stalach węglowych i stopowych następujące typy warstw :

- jednofazową strukturę roztworu stałego azotu w żelazie α (faza α -Fe(N)),
- dwufazową strukturę : faza α + azotek żelaza Fe_4N (faza międzywęzłowa, określana jako γ'),
- dwufazową strukturę : faza α + węgloazotek żelaza $Fe_{2.3}(C_xN_y)$, będący fazą międzywęzłową, określaną jako ϵ ,
- strukturę złożoną – trójfazową : faza α + powierzchniowa strefa związków ϵ i γ' [3].

Warstwy azotowane z powierzchniową strefą fazy ϵ , pozbawioną porów obniżających jej własności użytkowe, odznaczają się małą ciągliwością, natomiast mają dużą odporność na ścieranie, a więc są przydatne do pracy w warunkach, gdy nie występują obciążenia dynamiczne.

Azotowana warstwa wierzchnia zbudowana z węgloazotków ϵ i azotku γ' przyczynia się do podwyższenia odporności na ścieranie i zatarcie oraz zwiększa odporność na korozję.

Warstwy azotowane bez strefy związków charakteryzują się bardzo dobrą wytrzymałością zmęczeniową, mają mniejszą skłonność do pęknięcia w wyniku zmęczenia cieplnego – nadają się do pracy w warunkach dużych obciążeń dynamicznych, jakie występują np. przy kuciu na gorąco. Potwierdza to wieloletnia praktyka azotowania jonowego w Instytucie Obróbki Plastycznej matryc do kucia na gorąco stalowych pierścieni o masie od 6 do 10 kg, przyczyniająca się do 10-krotnego wzrostu trwałości tych narzędzi w porównaniu ze stanem po obróbce cieplnej, lecz bez powierzchniowej obróbki cieplno-chemicznej.

2. Badania

Badane stale (38HMJ, WCL), a także metodykę i parametry doświadczalnego azotowania szczegółowo przedstawiono

we wspomnianym artykule [1]. Tam też – tablica II [1], podano istotne informacje o obrabianych próbkach (m.in. oznaczenia i uzyskane w wyniku azotowania jednostkowe przyrosty masy Δm).

2.1. Doświadczalne azotowanie jonowe

Próbki z badanych stali azotowano w urządzeniu JONIMP 900/500 w atmosferze azotowo-wodorowej w temperaturze $550^\circ C$ przez 9h. Przeprowadzono cztery doświadczalne procesy, różniące się wzajemnymi proporcjami składników atmosfery. Zawartość azotu w mieszaninie $H_2 - N_2$ w komorze roboczej JONIMPu w kolejnych procesach wynosiła odpowiednio : 3; 5; 9 i 26%. Więcej szczegółów na temat próbek, ich obróbki cieplnej oraz warunków doświadczalnego azotowania podano w [1].

2.2. Metodyka badań struktury warstw azotowanych

Skład fazowy warstw wierzchnich azotowanych próbek badano metodą rentgenowską, mikrostrukturę – za pomocą mikroskopu świetlnego. Badania te wykonano w Zakładzie Badania Metali Instytutu Obróbki Plastycznej.

Rentgenowska analiza strukturalna

Do analizy struktury fazowej warstwy azotowanej w próbkach użyto dyfraktometru rentgenowskiego Kristalloflex-4 firmy Siemens. Źródłem promieniowania była lampa molibdenowa $MoK\alpha_1$ o zakresie kątowym $15-50^\circ$. Napięcie przyłożone do lampy wynosiło 45kV, a natężenie prądu – 20 mA. Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów określono odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} .

W tablicach ASTM dla każdej substancji podane są charakterystyki dyfrakcyjne (odległości d_{hkl} [Å], względne natężenie F/F_1 , wskaźniki (hkl) i inne). Porównując odległości międzypłaszczyznowe z tablic ASTM z odległościami wyliczonymi z dyfraktogramów, określono skład fazowy badanych warstw. Wyniki przedstawiono w postaci dyfraktogramów i tablic.

Mikrostruktura

Obserwacji i zdjęć mikrostruktury warstwy azotowanej dokonywano za pomocą mikroskopu Neophot-2. Zgłady wykonane na przekrojach poprzecznych próbek trawiono *Nitalem*.

3. Wyniki – omówienie

3.1. Rentgenowska analiza składu fazowego warstwy

Na wstępie trzeba przypomnieć, że zastosowana metoda badania umożliwia identyfikację składu fazowego warstwy wierzchniej azotowanych próbek do głębokości ok. 0,1 mm od powierzchni próbki.

Dyfraktogramy pokazujące skład fazowy warstw wierzchnich próbek z obu badanych stali azotowanych w atmosferze zawierającej 3; 5; 9 i 26% N₂ przedstawione są na rys. 2–9. Przy wykresach umieszczono tablice, w których dla poszczególnych pików podano wyznaczone oraz odczytane z tablic ASTM odległości międzypłaszczyznowe i odpowiadające im składniki fazowe struktury. Porównując dyfraktogramy, widoczne jest, że skład fazowy warstwy zmienia się zależnie od wzajemnej proporcji składników atmosfery azotującej H₂–N₂.

Dyfraktogramy - rys. 2 i 6 - 3% N₂

Z rysunków 2 i 6 wynika, że przy zawartości **3% azotu** w atmosferze uzyskuje się warstwy o strukturze jednofazowej. Fazę tę stanowi roztwór stały azotu w żelazie α – w skrócie **α -Fe(N)**. Dla odpowiadających sobie kątów dyfrakcji, wysokości pików zarejestrowanych dla stali 38HMJ (rys. 2) i stali WCL (rys. 6) są bardzo zbliżone. Nieznaczne różnice występują jedynie między dwoma pierwszymi pikami ($2\theta =$ ok. 20 i 30). Piki te w przypadku stali 38HMJ sięgają natężenia $I = 800$ i ok. 150 jednostek, gdy odpowiadające im piki dla stali WCL są niższe – sięgając odpowiednio ok. 650 i 100 jednostek.

Dyfraktogramy – rys. 3 i 7 – 5% N₂

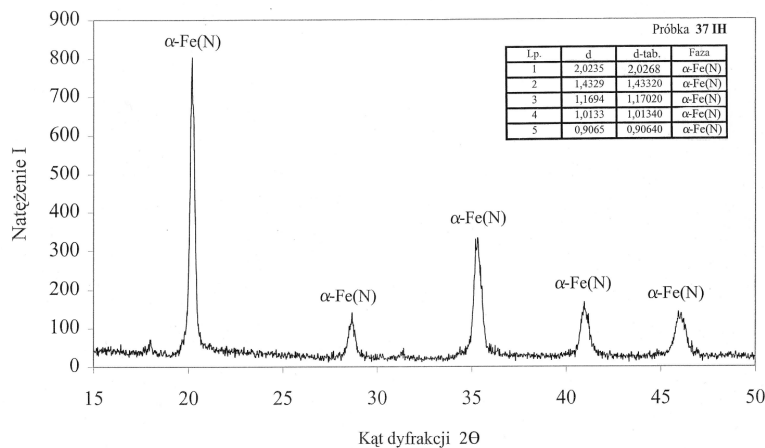
Podobne do siebie są również obrazy uzyskane w wyniku badania warstw wierzchnich wytworzonych w próbkach z obu stali azotowanych w atmosferze zawierającej **5% N₂** (rys. 3 i 7). Jedyna różnica, to niższe wartości natężenia I osiągnięte przez piki α -Fe(N) występujące przy 2θ równym 20 i 35° w przypadku stali 38HMJ (rys. 3), w porównaniu z odpowiednimi pikami zanotowanymi na dyfraktogramie stali WCL (rys. 7). Warstwa azotowana obu stali ma budowę dwufazową : **α -Fe(N) + Fe₄N**. Azotek żelaza Fe₄N przyjęto określać mianem fazy γ' .

Dyfraktogramy – rys. 4 i 8 – 9% N₂

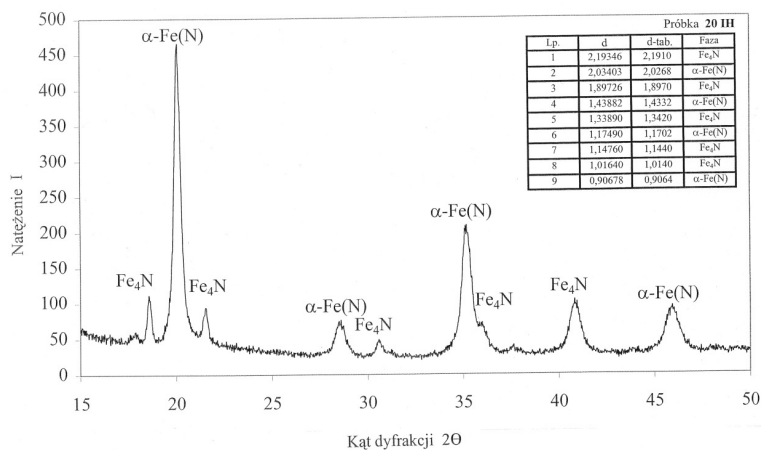
Na pokazanych dyfraktogramach widoczne jest, że przy azotowaniu jonowym w atmosferze H₂–N₂ zawierającej **9% azotu**, w obu stalach tworzy się utwardzona warstwa wierzchnia złożona z trzech faz : **α -Fe(N), γ' (Fe₄N) i ϵ (Fe₃N – Fe₂N)**. Liczba zarejestrowanych pików, odpowiadających tym fazom na rys. 4 i 8 jest jednakowa. Wyraźniejsza różnica między natężeniami I osiąganymi przez odpowiadające sobie piki, występuje jedynie w przypadku ϵ i γ' zanotowanych przy kątach 2θ zbliżonych do 20°. Podobnie jak poprzednio (5% N₂ w atmosferze), piki te dla stali WCL (rys. 8) przewyższają swoje odpowiedniki dla stali 38HMJ (rys. 4).

Dyfraktogramy – rys 5 i 9 – 26% N₂

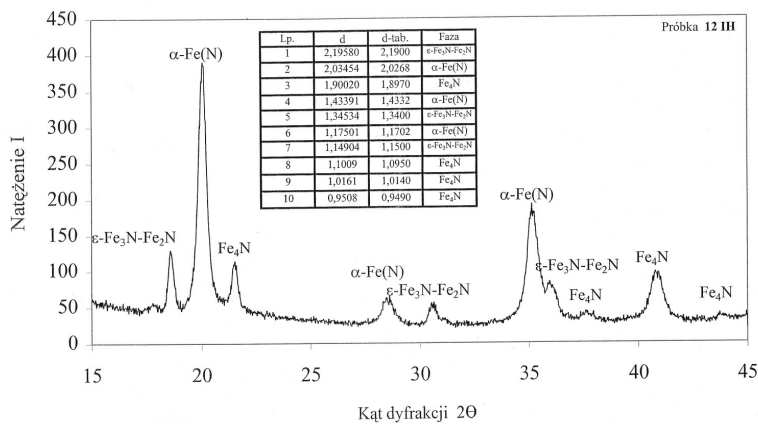
W azotowanej warstwie wierzchniej, w obu stalach zanotowano występowanie dwóch faz : **α -Fe(N) i γ'** . Jest to więc sytuacja podobna do tej – stwierdzonej w wyniku analizy rentgenowskiej warstw utworzonych przy zawartości 5% N₂ w atmosferze. Jednakże, na dyfraktogramach warstw azotowanych w atmosferze zawierającej **26% azotu** (rys. 5 i 9), w porównaniu do obrazu struktury powstałej przy pięciokrotnie mniejszej ilości N₂ (rys. 3 i 7), są liczniejsze i znacznie silniej zaznaczone piki fazy γ' (Fe₄N) przy mniej licznych i sięgających niższych wartości natężenia I pikach, odpowiadających fazie α -Fe(N). Pamiętając



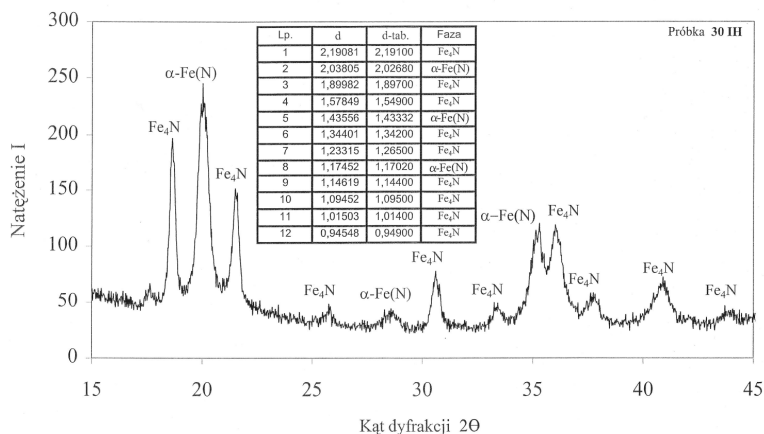
Rys. 2. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki 37 IH ze stali 38HMJ azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej 3% azotu



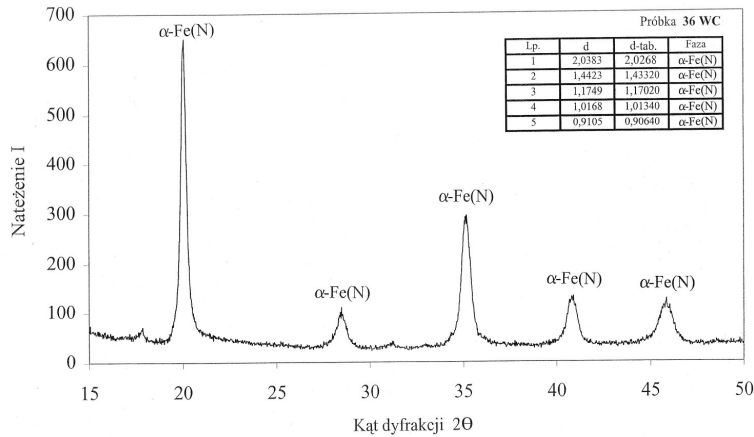
Rys. 3. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki 20 IH ze stali 38HMJ azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej 5% azotu



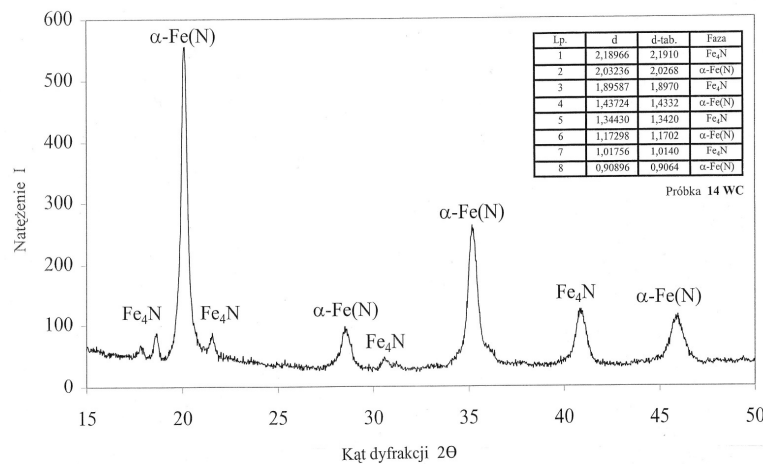
Rys. 4. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki 12 IH ze stali 38HMJ azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej 9% azotu



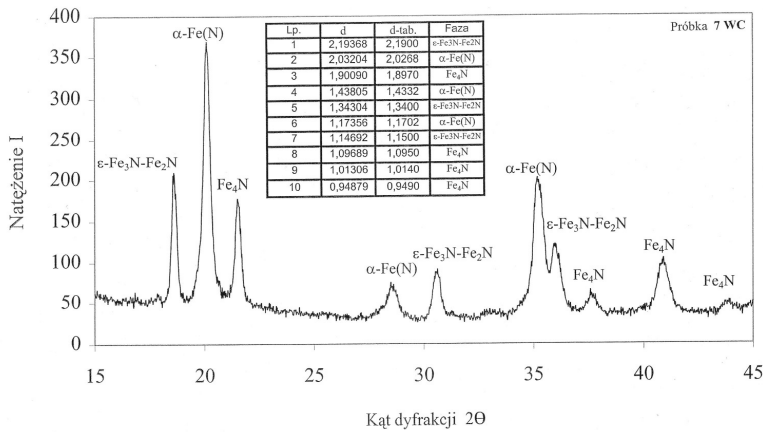
Rys. 5. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki 30 IH ze stali 38HMJ azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej 26% azotu



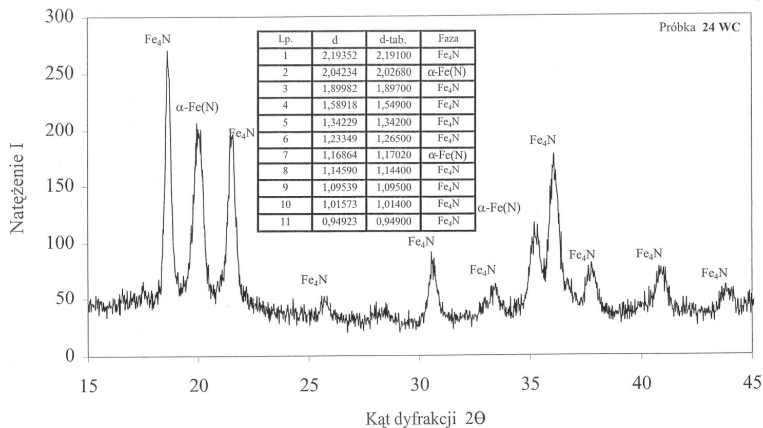
Rys. 6. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki **36 WC** ze stali WCL azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej **3%** azotu



Rys. 7. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki **14 WC** ze stali WCL azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej **5%** azotu



Rys. 8. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki **7 WC** ze stali WCL azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej **9%** azotu



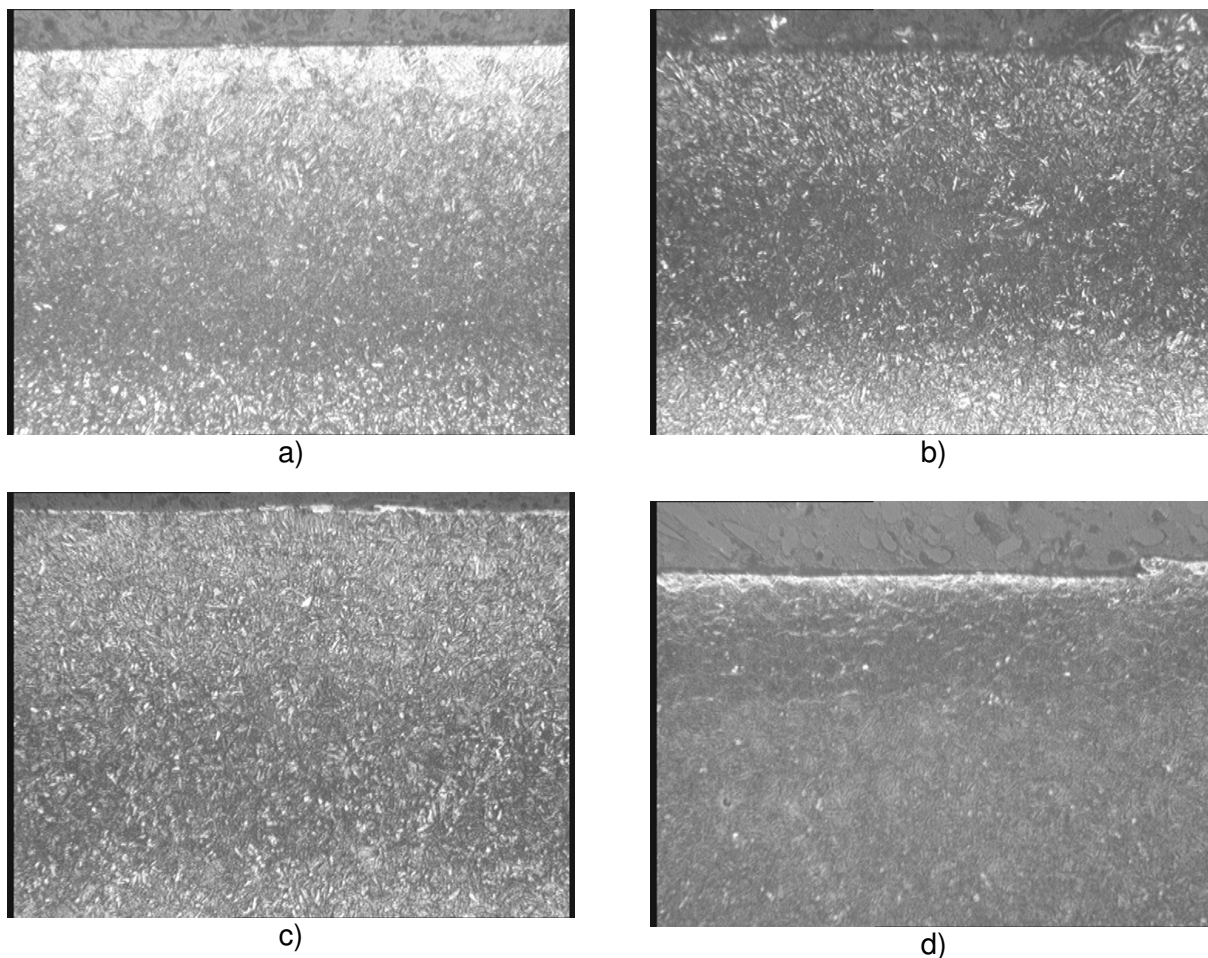
Rys. 9. Struktura fazowa warstwy wierzchniej próbki **24 WC** ze stali WCL azotowanej jonowo w atmosferze zawierającej **26%** azotu

o wspomnianym na wstępie ograniczeniu zastosowanej metody rentgenowskiej, można domniemywać, że w utwardzonych warstwach powstałych w wyniku azotowania jonowego w atmosferze zawierającej 26% N_2 , w obu stalach, w odległości większej od 0,1 mm od powierzchni próbki występuje również trzecia faza – ϵ , na którą składają się bogatsze w azot związki Fe_3N – Fe_2N . Znacznie większe stężenie aktywnego składnika w atmosferze powoduje, że w strukturze warstwy wierzchniej dominują

azotki żelaza (i składników stopowych stali) nad roztworem α -Fe(N).

3.2. Obserwacje mikroskopowe

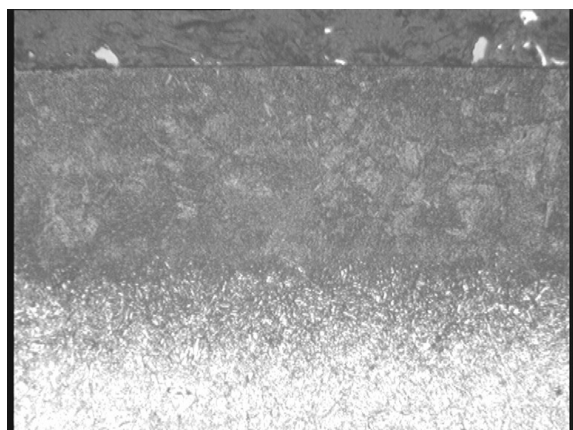
Przedstawione na rysunkach 10 i 11 zdjęcia mikrostruktury warstw wierzchnich azotowanych próbek dobrze zgadzają się z omówionymi wyżej wynikami rentgenowskiej analizy struktury fazowej.



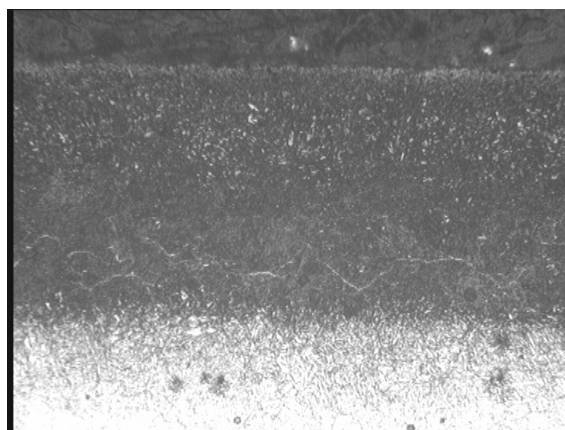
Rys. 10. Struktury warstw wierzchnich w próbkach ze stali **38HMJ** po azotowaniu jonowym przy zawartości azotu w atmosferze :

- a) – 3% (próbka nr 37 IH)
- b) – 5% (próbka nr 20 IH)
- c) – 9% (próbka nr 12 IH)
- d) – 26% (próbka nr 30 IH)

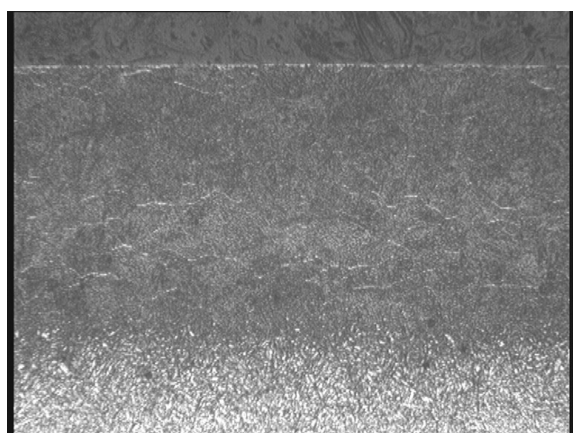
powiększenie 200 x



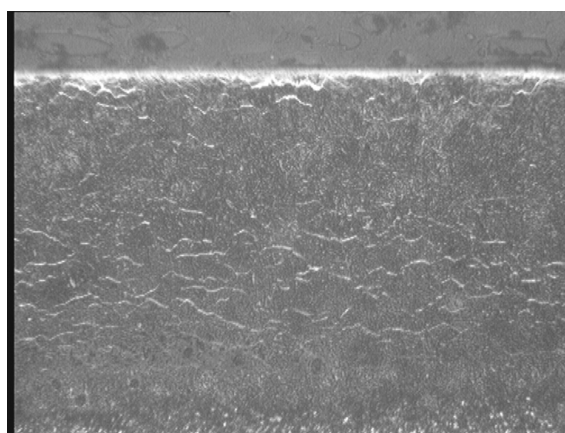
a)



b)



c)



d)

Rys. 11. Struktury warstw wierzchnich w próbkach ze stali **WCL** po azotowaniu jonowym przy zawartości azotu w atmosferze :

- a) – 3% (próbka nr 36 WC)
- b) – 5% (próbka nr 14 WC)
- c) – 9% (próbka nr 7 WC)
- d) – 26% (próbka nr 24 WC)

powiększenie 200 x

1. Na obu rysunkach, fotografie a), obrazujące strukturę warstwy azotowanej w atmosferze zawierającej **3% azotu** potwierdzają budowę jednofazową. Warstwa roztworu stałego α - Fe(N) przechodzi stopniowo w strukturę podłoża.

2. Warstwy wytworzone w atmosferze o zawartości **5% N₂** (rysunki – zdjęcia b)) są dwufazowe – w osnowie roztworu stałego rozsiępane są jaśniejsze ziarna Fe₄N (γ'). Przejście w strukturę podłoża jest mniej łagodne. W strefie przejściowej, na fotografii b) (rys. 11), przedstawiającej fragment próbki ze stali WCL, widoczne są nikiłe białe pasma. Mogą to być wydzielenia bogatszych w azot związków (np. ϵ), które po-

zone głębiej, nie zostały ujawnione w badaniach rentgenowskich.

3. Widoczne na zdjęciach c) (rys. 10 i 11) warstwy, wytworzone w wyniku azotowania próbek ze stali 38HMJ i WCL w atmosferze zawierającej **9% azotu**, wyglądają podobnie jak opisane wyżej – w punkcie 2. Są tylko od nich grubsze, a na ich powierzchni wyraźnie widoczna jest cienka, biała warstewka azotków żelaza. Analogicznie do punktu 2 wyżej (w nawiązaniu do rys. 11 b)), na zdjęciu c) (rys. 11) warstwy wytworzonej w próbce ze stali WCL, w znacznej odległości od powierzchni, występują białe pasma – wydzielenia azotków. Są one tu liczniejsze.

4. Na powierzchni warstw powstałych w wyniku azotowania w atmosferze zawierającej **26% azotu** (rysunki – 10d) i 11d) występuje wyraźnie widoczna, lita powłoka azotków żelaza i dodatków stopowych. Na próbce ze stali WCL (rys. 11d)), tuż pod tą powłoką i dalej – w głąb, występują liczne białe pasma bogatej w azot fazy związków.

Porównując zamieszczone fotografie, łatwo zauważyć wzrastającą grubość warstw wraz ze wzrostem zawartości azotu w atmosferze.

4. Wnioski

1. W wyniku azotowania jonowego stali 38HMJ i WCL w urządzeniu JONIMP 900/500 w atmosferze H_2-N_2 o zmiennej zawartości azotu w przedziale od 3 do 26% uzyskać można różnego typu struktury warstwy wierzchniej.

2. Przy 3-procentowym udziale N_2 w gazowej mieszaninie azotującej uzyskano strukturę jednofazową, będącą roztworem stałym azotu w żelazie – $\alpha-Fe(N)$.

Zwiększenie zawartości azotu w atmosferze powoduje dodatkowo powstawanie najpierw fazy γ' (Fe_4N), a następnie fazy ϵ (ogólnie – węgloazotki typu $Fe_{2-3}C_xN_y$). Azotowanie w atmosferze zawierającej 26% N_2 przyczynia się do tworzenia warstwy o złożonej budowie, w której, w strefie przypowierzchniowej występuje faza ϵ i γ' .

3. Możliwość regulacji składu fazowego, struktury warstwy utwardzanej dyfuzyjnie azotem, wykorzystuje się do optymalizacji własności użytkowych przedmiotów azotowanych jonowo np. narzędzi do obróbki plastycznej.

Literatura

- [1] Sz. Głowacki, A. Majchrzak, W. Majchrzak : Zależność grubości warstwy azotowanej jonowo od proporcji składników atmosfery azotującej. *Obróbka Plastyczna Metali* 2005 nr 1 s. 37 – 46.
- [2] F. Staub (i in.) : *Metaloznawstwo*. Wydawnictwo „Śląsk”, Katowice 1973.
- [3] T. Burakowski, T. Wierzchoń : *Inżynieria powierzchni metali*. WNT Warszawa 1995.

THE EFFECT OF MUTUAL PROPORTIONS OF NITRIDING ATMOSPHERE CONSTITUENTS ON A STRUCTURE OF ION NITRIDED CASE

Abstract

Phase composition and structure of a case ion nitrided in H_2-N_2 nitriding gas mixture containing 3; 5; 9 or 26 per cent of nitrogen was examined. Tested samples were made of nitriding steel marked 38HMJ and hot-work tool steel marked WCL. Results of X-ray and metallurgical microscopy examination of nitrided case of the samples are presented. It was found that mutual proportions of nitrogen and hydrogen in nitriding atmosphere have significant effect on a structure of the case. X-ray examination was limited to the case thickness of 0.1 mm.

Key words: ion nitriding, nitriding atmosphere, nitrided case, structure, X-ray examination, metallurgical microscope image