

Mgr inż. Justyna WENDLAND, dr inż. Jacek BOROWSKI  
Instytut Obróbki Plastycznej, Poznań  
e-mail: j.wendland@inop.poznan.pl  
Dr hab. inż. Leszek MAŁDZIŃSKI, prof. nadzw. PP  
Politechnika Poznańska, Poznań

# Wpływ procesu azotowania gazowego na strukturę i twardość metalowych materiałów spiekanych na bazie Fe

## *The influence of gas nitriding process on the structure and hardness of sintered metal Fe-based materials*

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono wyniki badań materiału spiekanego na bazie proszku Astaloy Mo poddanego procesowi azotowania gazowego przy trzech stanach jego gęstości. Obróbkę cieplno-chemiczną prowadzono przy 5 kombinacjach czasu azotowania i potencjału azotowego. Badania obejmowały obserwacje struktury i pomiar mikro-twardości przed i po procesie azotowania. Wykazano, że dyfuzja azotu nastąpiła na wskroś próbek.

### **Abstract**

*The results of examination of sintered materials in three states of density based on Astaloy Mo powder after gas nitriding are presented in this paper. Thermo-chemical treatment was conducted in 5 combinations of nitriding time and nitrogen potential. The tests consisted of structure observation and microhardness measurements before and after nitriding. It was shown that the diffusion of nitrogen occurred right through the samples.*

**Słowa kluczowe:** metalurgia proszków, azotowanie gazowe

**Key words:** powder metallurgy, gas nitriding

## **1. WPROWADZENIE**

Wśród wielu zalet wytwarzania części technologiami metalurgii proszków, najistotniejszą z punktu widzenia kosztów produkcji, jest możliwość seryjnego wytwarzania elementów z dużą dokładnością, podczas wykonywania niewielu operacji technologicznych, przy niskim jednostkowym zużyciu energii i niemal całkowitym wykorzystaniu surowców [1]. Ponadto, metalurgia proszków jest gałęzią przemysłu stale rozwijającą się, zwłaszcza w krajach wysoko uprzemysłowionych [2-4]. Coraz większe zainteresowanie materiałami proszkowymi wiąże się ze wzrostem wymagań dotyczących warstwy wierzchniej i właściwości eksploatacyjnych, głównie odporności na zużycie, korozję itp. Wzrasta zatem znaczenie

## **1. INTRODUCTION**

*Among the advantages of manufacturing parts by the technologies of powder metallurgy, the most important one in respect of production cost is the possibility of serial production of elements with good accuracy in a small number of technological operations, with low specific energy consumption and total utilization of raw materials [1]. Moreover, powder metallurgy is a continuously developing branch of industry, particularly in the highly industrialized countries [2-4]. The increasing interest in powder materials involves higher requirements as regards the surface layer and the utilization properties, mainly wear resistance, corrosion resistance, etc.*

obróbki powierzchniowej elementów spiekanych.

W wielu ośrodkach naukowych prowadzone są prace nad wpływem obróbki cieplnochemicznej na strukturę i właściwości materiałów spiekanych. Badane są procesy azotowania, głównie jonowego [5], plazmowego [7], a także obróbki gazowej, opartej na azocie, siarce, tlenie [6] i innych.

W przypadku klasycznej obróbki gazowej problemem jest porowatość i związana z nią niejednorodność struktury. Autorzy pracy [8] twierdzą, że dla uniknięcia kruchości wymagana jest gęstość materiałów spiekanych powyżej  $7,0 \text{ g/cm}^3$  oraz, że połączone ze sobą porowatości znacząco powiększają powierzchnię kontaktu gaz-metal, ułatwiając dyfuzję. Natomiast droga łatwej dyfuzji indukuje i wzmacnia niejednorodność strukturalną, utrudnia formowanie się ciągłej warstwy związków międzymetalicznych.

Celem badań było poznanie i opisanie mechanizmów azotowania metalowych materiałów spiekanych na bazie Fe, o różnej gęstości, oraz wykazanie, iż poprzez regulowane azotowanie gazowe można kształtować ich własności użytkowe.

## 2. METODYKA BADAŃ

Do badań wytypowano atomizowany wodą stopowy proszek żelaza z dodatkiem 1,5% molibdenu - Astaloy Mo (Höganäs). Z proszku poprzez dodanie węgla w postaci grafitu, przygotowano mieszanekę o nazwie INOP mix 7 PS.

Próbki o trzech gęstościach wykonano poprzez prasowanie, wstępne oraz wysokie spiekanie. W przypadku próbek o największej gęstości, przed ostatecznym spiekaniem, zastosowano operacje dogęszczania (na zimno). Wytworzone próbki miały kształt prostopadłościanów o wymiarach około  $6,3 \times 15,7 \times 10 \text{ mm}$ .

Na próbkach po wysokim spiekaniu, oznaczonych w przypadku najniższej gęstości literą A, pośredniej - B, najwyższej - C, przeprowadzono pomiary gęstości, mikrotwardości oraz obserwacje mikroskopowe.

*Consequently, the importance of surface treatment of sintered products grows.*

*In many scientific centres, works on the influence of thermochemical treatment on the structure and properties of sintered materials are going on. The processes of nitriding are investigated. Those are ion nitriding [5], plasma nitriding [7], as well as gas treatment based on nitrogen, sulfur, oxygen [6] and others.*

*In the case of classical gas treatment, the problem is porosity and structure heterogeneity related to it. The authors of [8] say that sintered material density of over  $7.0 \text{ g/cm}^3$  is necessary to avoid brittleness and that combined porosities significantly increase the gas – metal contact surface facilitating diffusion. The way of easy diffusion, on the other hand, induces and reinforces the structural heterogeneity, prevents formation of a continuous layer of intermetallic compounds.*

*The purpose of the investigation was to learn and describe the mechanisms of nitriding Fe-based sintered metal materials of various density and to prove that it is possible to determine their utilization properties by controlled gas nitriding.*

## 2. INVESTIGATION METHODOLOGY

*The material selected for the investigation was water atomized alloy iron powder with an addition of 1.5% molybdenum – Astaloy Mo (Höganäs). A blend labeled INOP mix 7 PS has been prepared by addition of carbon in the form of graphite to the powder.*

*Samples of three densities have been made by compaction, initial and high temperature sintering. In the case of the highest density samples, prior to final sintering, cold densifying operation has been applied. The samples made in this way had the shape of cuboids dimensioned  $6.3 \times 15.7 \times 10 \text{ mm}$ .*

*The samples after high temperature sintering, designated A, B, and C in the case of the lowest, intermediate and the highest density, respectively, have been subjected to measurements of density, microhardness and microscopic inspection.*

Tablica 1. Parametry procesu azotowania próbek spiekanych  
 Table 1. Sintered samples nitriding process parameters

Nr wariantu <i>Variant no.</i>	Parametry procesu azotowania <i>Nitriding process parameters</i>		
	Temperatura <i>Temperature</i> T, °C	Czas, <i>Time</i> t, h	Potencjał azotowy <i>Nitrogen potential</i> N <sub>p</sub> , atm <sup>1/2</sup>
I	550	2	0,9
II		4	
III		24	
IV		2	3,5
V		24	

Ocenę gęstości przeprowadzono poprzez wyznaczenie masy próbek oraz ich objętości: metoda 1 - z pozornej straty masy przy zanurzeniu w wodzie wg normy PN-EN ISO2738, metoda 2 - poprzez wyznaczenie masy i objętości z wymiarów próbek.

Wysokie spiekanie było stanem wyjściowym do procesu utwardzenia powierzchniowego poprzez regulowane azotowanie gazowe. Procesy azotowania wykonano w piecu laboratoryjnym Politechniki Poznańskiej w atmosferze amoniaku i zdysocjowanego amoniaku. Zastosowane parametry azotowania przedstawiono w tablicy 1.

Po azotowaniu próbki poddano badaniom mikrotwardości oraz obserwacjom strukturalnym. Pomiar mikrotwardości wykonano na twardościomierzu MICROMET 2104 firmy Buehler zgodnie z normą PN-EN ISO 6507-1:2007 – „Pomiar twardości sposobem Vickersa. Część 1: Metoda badań”. Natomiast obserwacje struktury przeprowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego ECLIPSE L150 (Nikon), z programem do analizy obrazu NIS Elements oraz przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego Inspect S (FEI) wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski EDS (EDAX).

### 3. WYNIKI BADAŃ

Badanie gęstości przeprowadzono na 3 próbkach z każdej serii. Obie ww. metody dały porównywalne rezultaty na podstawie, których przyjęto,

*The density assessment has been effected by determination of the mass and volume of the samples: method 1 - from the apparent loss of mass when immersed in water according to standard PN-EN ISO2738, method 2 - by determination of the mass and volume from the sample dimensions.*

*High temperature sintering has been an initial state for the process of surface hardening by regulated gas nitriding. The nitriding processes have been performed in the laboratory furnace of the Poznan University of Technology in an atmosphere of ammonia and dissociated ammonia. The parameters of nitriding have been presented in table 1.*

*After nitriding, the samples have been subjected to microhardness examination and structural inspections. Hardness has been measured on the MICROMET 2104 hardness tester made by Buehler in accordance with PN-EN ISO 6507-1:2007 – “Hardness measurement by the Vickers method. Part 1: Examination method”. Structure inspections have been performed by means of an optical microscope, ECLIPSE LO 150 (Nikon), with NIS Elements program for image analysis and by means of electronic scanning microscope, Inspect S (FEI) provided with an x-ray micro-analyzer, EDS (EDAX).*

### 3. INVESTIGATION RESULTS

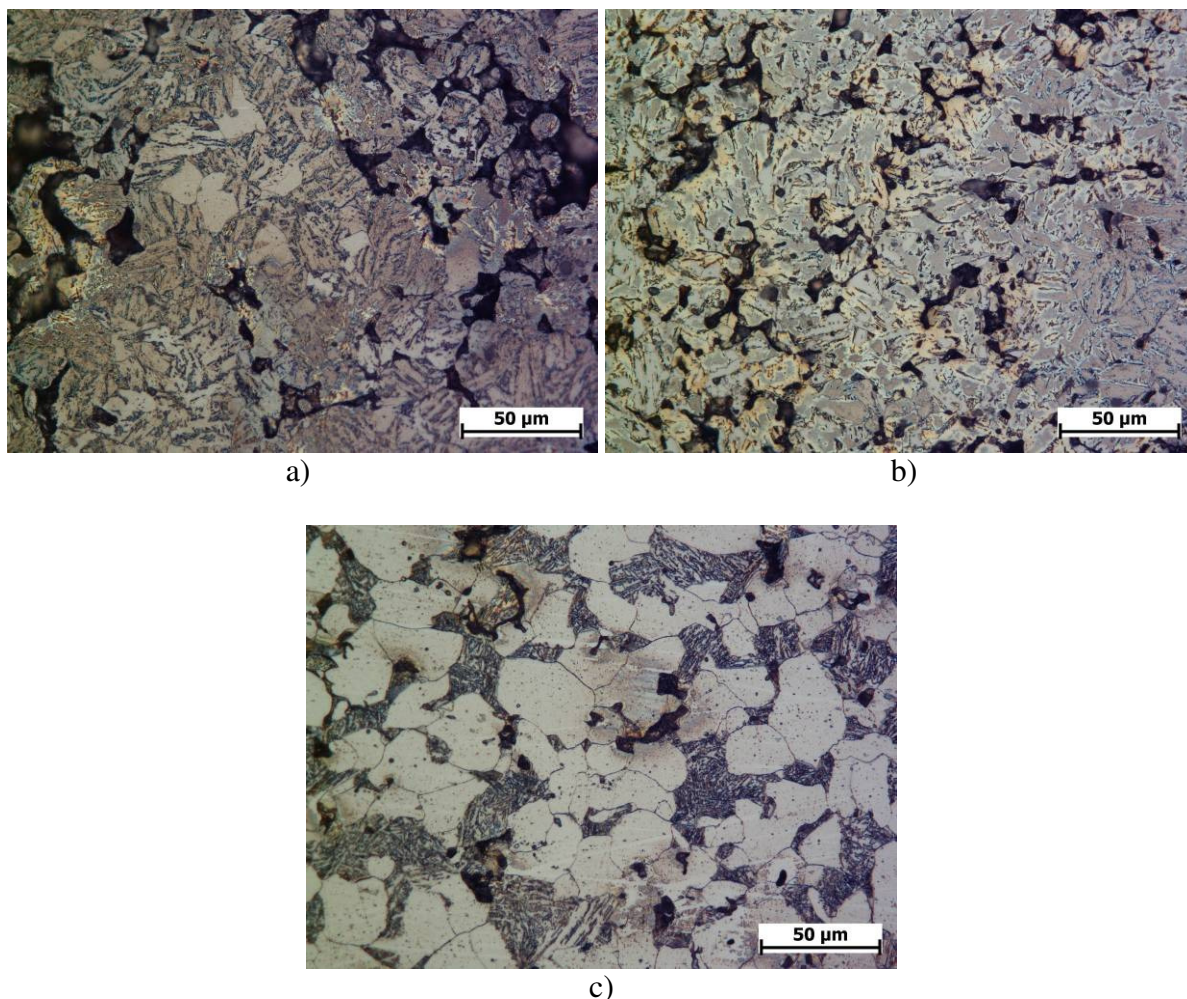
*Density examination has been performed on 3 samples of each series. Both above mentioned methods have rendered comparable*

iz próbki z serii A mają gęstość  $6,4 \text{ g/cm}^3$ , serii B -  $7,1 \text{ g/cm}^3$  natomiast próbki z serii C -  $7,5 \text{ g/cm}^3$ . Dla ujawnienia struktury zastosowano odczynnik o stężeniu 3% kwasu azotowego w alkoholu etylowym. Przykładowe obrazy struktur przedstawiono na rys. 1. Próbki po wysokim spiekaniu charakteryzowały się strukturą ferrytyczno-bainityczną.

Na próbkach z każdej serii przeprowadzono pomiar mikrotwardości przy obciążeniu  $0,9807\text{N}$  wykonując 3 ścieżki - od powierzchni w głąb próbek. Uśrednione wyniki przedstawiono na rys. 2-4 zestawiając je z wynikami pomiarów twardości po azotowaniu.

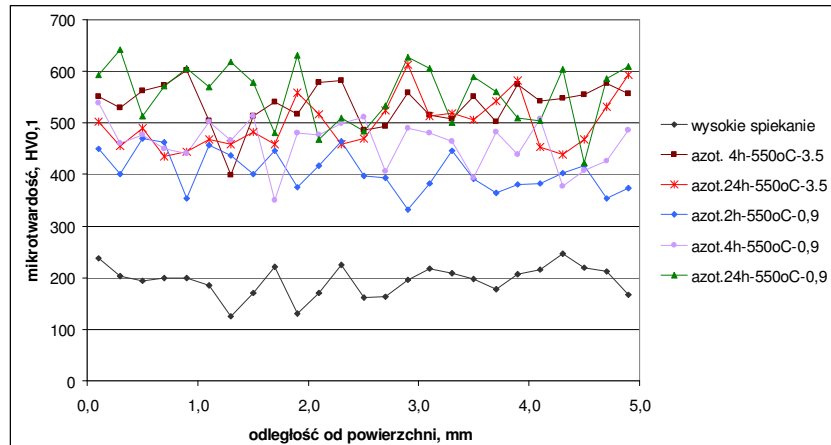
*results, basing on which it has been assumed that the samples of series A have the density of  $6.4 \text{ g/cm}^3$ , those of series B –  $7.1 \text{ g/cm}^3$ , the ones of series C –  $7.5 \text{ g/cm}^3$ . In order to see the structure, a solution of 3% nitric acid in ethyl alcohol has been used. Examples of structure images can be seen in fig. 1. Samples after high temperature sintering had ferritic-bainitic structure.*

*The samples of each series have been subjected to hardness measurement with the load of  $0.9807 \text{ N}$  performing three paths – from the surface towards the interior of the samples. The average results have been presented in fig. 2-4 together with results of hardness measurements after nitriding.*

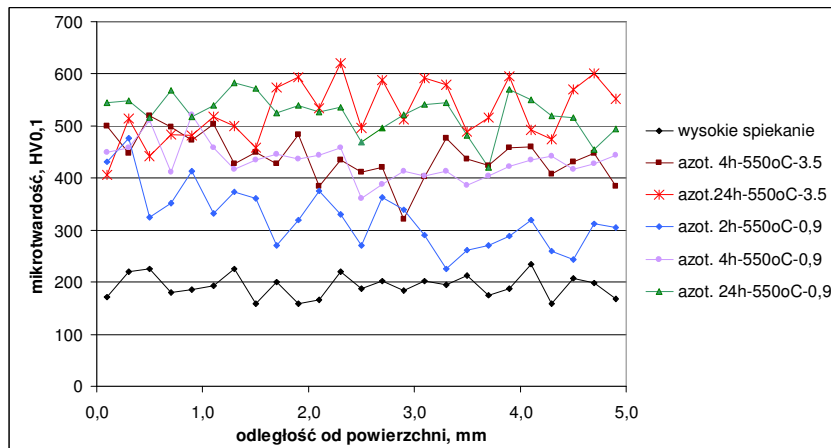


Rys. 1. Struktura próbek po wysokim spiekaniu: a) seria A o gęstości ok.  $6,4 \text{ g/cm}^3$ , b) seria B o gęstości ok.  $7,1 \text{ g/cm}^3$ , c) seria C o gęstości ok.  $7,5 \text{ g/cm}^3$

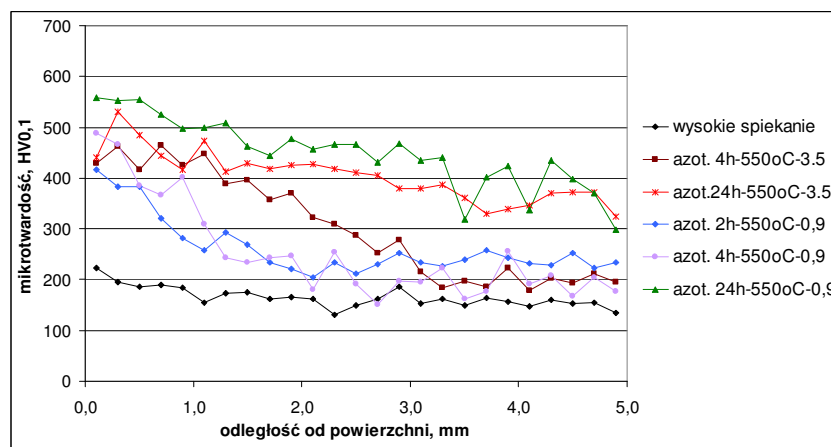
*Fig. 1. Structure of samples after high temperature sintering: a) series A with the density of about  $6.4 \text{ g/cm}^3$ , b) series B with the density of about  $7.1 \text{ g/cm}^3$ , c) series C with the density of about  $7.5 \text{ g/cm}^3$*



Rys. 2. Rozkład mikrotwardości próbek o gęstości  $6,4 \text{ g/cm}^3$  po wysokim spiekaniu oraz po azotowaniu  
 Fig. 2. Microhardness distribution in the samples of  $6.4 \text{ g/cm}^3$  density after high temperature sintering and after nitriding



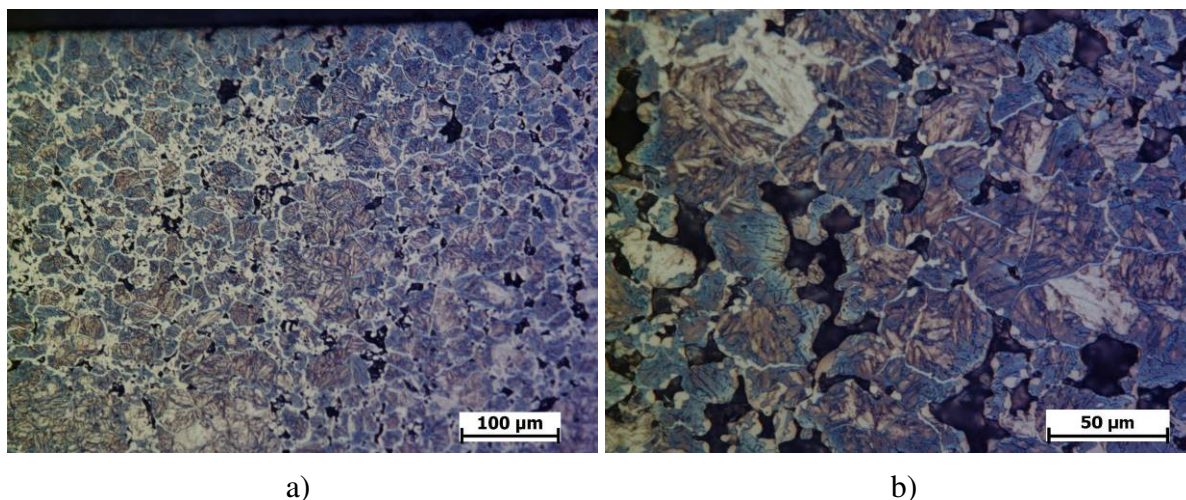
Rys. 3. Rozkład mikrotwardości próbek o gęstości  $7,1 \text{ g/cm}^3$  po wysokim spiekaniu oraz po azotowaniu  
 Fig. 3. Microhardness distribution in the samples of  $7.1 \text{ g/cm}^3$  density after high temperature sintering and after nitriding



Rys. 4. Rozkład mikrotwardości próbek o gęstości  $7,5 \text{ g/cm}^3$  po wysokim spiekaniu oraz po azotowaniu  
 Fig. 4. Microhardness distribution in the samples of  $7.5 \text{ g/cm}^3$  density after high temperature sintering and after nitriding

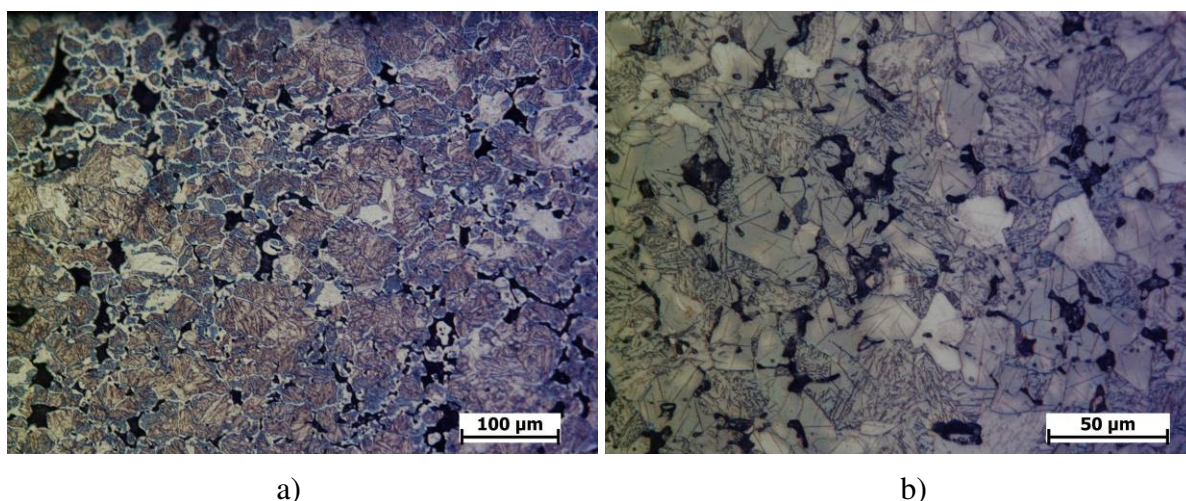
Przykładowe struktury próbek azotowanych przedstawiono na rys. 5-7. W przypadku próbek z serii A o gęstości  $6,4 \text{ g/cm}^3$  już przy najkrótszym czasie azotowania (2 h) i niższym potencjale azotowym ( $N_p = 0,9 \text{ atm}^{-1/2}$ ) zaobserwowano dyfuzję azotu na wskroś próbki (rys. 5b), co potwierdza wzrost mikrotwardości w badanym przekroju (rys. 2).

Examples of sample structures are shown in figs 5-7. In the case of A series samples, with the density of  $6.4 \text{ g/cm}^3$ , we can find nitrogen diffusion right through the sample (fig. 5b) already after the shortest time of nitriding (2 h) and with the lower nitrogen potential ( $N_p = 0.9 \text{ atm}^{-1/2}$ ), which proves microhardness increase in the section under investigation (fig. 2).



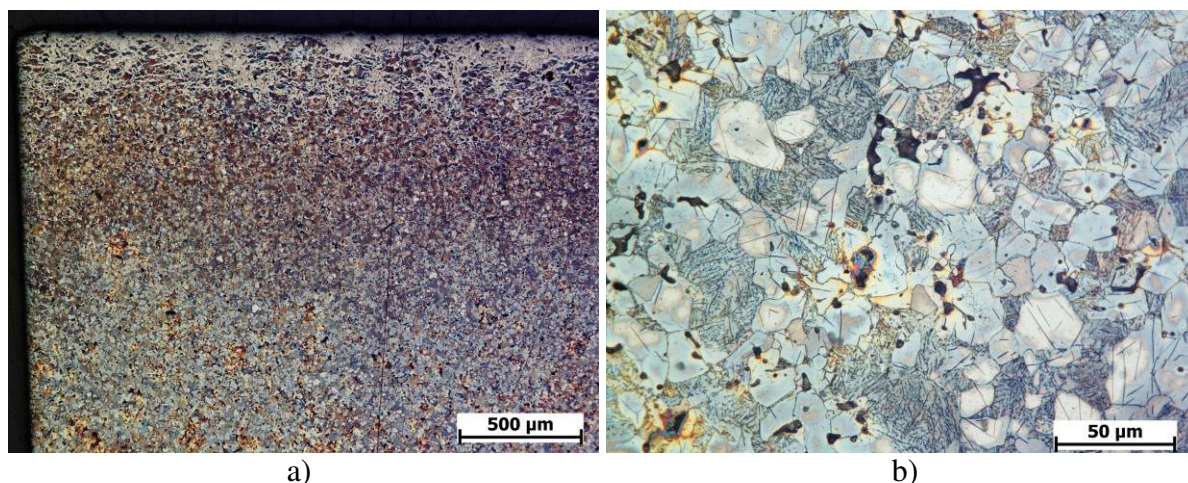
Rys. 5. Struktura próbki o gęstości  $6,4 \text{ g/cm}^3$  po azotowaniu ( $t = 2 \text{ h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 0,9 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) przy powierzchni, b) w rdzeniu próbki

Fig. 5. The structure of a samples with density of  $6.4 \text{ g/cm}^3$  after nitriding ( $t = 2 \text{ h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 0.9 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) at the surface, b) in the sample root



Rys. 6. Struktura próbki o gęstości  $7,1 \text{ g/cm}^3$  po azotowaniu ( $t = 2 \text{ h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 0,9 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) przy powierzchni, b) w rdzeniu próbki

Fig. 6. The structure of a samples with density of  $7.1 \text{ g/cm}^3$  after nitriding ( $t = 2 \text{ h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 0.9 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) at the surface, b) in the sample root

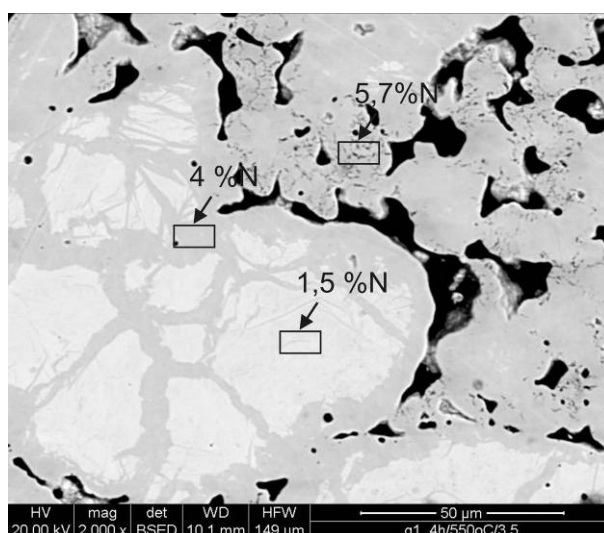


Rys. 7. Struktura próbki o gęstości  $7,5 \text{ g/cm}^3$  po azotowaniu ( $t = 4\text{h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 3,5 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) przy powierzchni, b) w rdzeniu próbki

Fig. 7. The structure of a samples with density of  $7.5 \text{ g/cm}^3$  after nitriding ( $t = 2\text{h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 0.9 \text{ atm}^{-1/2}$ ):  
a) at the surface, b) in the sample root

Następnie za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego przeprowadzono analizę rozkładu azotu w różnych obszarach próbki. Trzeba pamiętać, iż zastosowana metoda - EDS, ze względu na swoje ograniczenia, nie jest polecana do analizy pierwiastków o niskiej liczbie atomowej tj. węgla, azotu czy boru. W przypadku prezentowanych badań metoda zastosowana została jedynie w celach porównawczych, przy czym rejestrowane były tylko wyniki dla zawartości  $N > 1\%$ . Przykład rozkładu azotu pokazano na rys. 8.

Next, the nitrogen distribution in various areas of the samples has been examined by means of an x-ray microanalyzer. It should be kept in mind that the applied method, EDS, due to its limitations, is not recommended for analyzing elements of low atomic number, i.e. carbon, nitrogen or boron. In the present investigation, the method has been applied for comparative reasons and only the results for  $N > 1\%$  have been recorded. An example of nitrogen distribution can be found in fig. 8.



Rys. 8. Pomiar zawartości azotu metodą EDS w rdzeniu próbki o gęstości  $6,4 \text{ g/cm}^3$  po azotowaniu ( $t = 4\text{h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 3,5 \text{ atm}^{-1/2}$ )

Fig. 8. Measurement of nitrogen content by the EDS method in the root of a sample with the density of  $6.4 \text{ g/cm}^3$  after nitriding ( $t = 4\text{h}$ ,  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $N_p = 3,5 \text{ atm}^{-1/2}$ )

#### 4. WNIOSKI

Na podstawie analizy otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że:

- dyfuzja azotu w metalowych materiałach spiekanych na bazie Fe odbywa się poprzez porowatości, granice cząstek oraz granice ziaren,
- dla próbek o gęstościach 6,4 oraz 7,1 g/cm<sup>3</sup> dyfuzja azotu nastąpiła na wskroś, co potwierdzają obserwacje struktury oraz wzrost twardości na całym przekroju próbek,
- w próbkach o gęstości 7,5 g/cm<sup>3</sup>, azotowanych 4h/550 °C/3,5 atm<sup>-1/2</sup> stwierdzono obecność azotków do głębokości ok. 1,4 mm (znalazło to odzwierciedlenie w rozkładzie twardości), natomiast dla procesu 24 h stwierdzono obecność azotu rozpuszczonego w roztworze (wzrost twardości rdzenia o 200 HV w porównaniu do stanu wyjściowego),
- próbki o gęstości 7,5 g/cm<sup>3</sup> uzyskały najwyższą twardość po azotowaniu w atmosferze o potencjale 0,9 atm<sup>-1/2</sup> przez 24 h,
- pozytywnym wynikiem jest wzrost twardości do poziomu 550 HV, co odpowiada twardości warstwy utwardzonej przy nawęglaniu.

*Pracę zrealizowano w ramach działalności statutowej BB 901 69 004 Instytutu Obróbki Plastycznej w Poznaniu.*

#### 4. CONCLUSIONS

*The analysis of the obtained investigation results allows us to state that:*

- *nitrogen diffusion in sintered Fe – based metal materials takes place through the porosities, particle boundaries and grain boundaries,*
- *for the samples with densities of 6.4 and 7.1 g/cm<sup>3</sup>, the nitrogen diffusion went right through, which has been proved by the structure inspections and hardness increase on the whole cross section of the samples,*
- *for the samples of 7.5 g/cm<sup>3</sup> nitrided for 4 h at 550 °C/3.5 atm<sup>-1/2</sup> nitrides have been found down to the depth of about 1.4 mm (this has been reflected in the hardness distribution); for the 24 h process, nitrogen dissolved in the solution has been found present (root hardness increase by 200 HV as compared to the initial state),*
- *the samples with the density of 7.5 g/cm<sup>3</sup> have reached the highest hardness after nitriding in an atmosphere of 0.9 atm<sup>-1/2</sup> nitrogen potential for 24 h,*
- *a positive result is hardness increase up to the level of 550 HV, which corresponds to the hardness of a layer hardened in carbonizing.*

*The work has been performed within statute activity BB901 69 004 of the Metal Forming Institute in Poznań.*

#### LITERATURA/REFERENCES

- [1] Romański A., Motyka M.: Zastosowanie technologii Metalurgii proszków w przemyśle samochodowym. Materiały Konferencyjne XXXI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Krynica 7-10.10.2003, s. 315-322.
- [2] Sheppard L.: The Powder Metallurgy Industry Worldwide 2006-2011. Materials Technology Publications, UK (2006), p. 200.
- [3] Il'yushchenko A.F., Zvonarev E.V., Pilinevich L.P., Savich V.V.: New technologies in powder metallurgy and ceramics developed in Belarus. Powder Metall. Me. Ceram., 45, No. 1-2, (2006) 98-107.
- [4] SAE 2006: Subdued welcome for the challenge of change. Metal Powder Report, No. 5, (2006) 10-12.
- [5] Pinasco M.R., Ienco M.G., Guarnone P., Bocchini G.F.: Ion Nitriding of a Sintered Iron Molybdenum Alloy. Journal of Materials Science 35 (2000) 4079-4086.
- [6] Kazior J., Janczur C., Pieczonka T., Ploszczak J.: Thermochemical treatment of Fe–Cr–Mo alloys. Surface and Coatings Technology 151–152 (2002) 333–337.
- [7] Campos M., Torralba J.M.: Surface assessment in low alloyed Cr–Mo sintered steels after heat and thermochemical treatment. Surface and Coatings Technology 182 (2004) 351–362.
- [8] Pinasco M.R., Palombarini G., Ienco M.G., Bocchini G.F.: Composition and morphology of Fe-N off-equilibrium phase in a nitrided Fe-1,5wt.%Mo sintered alloy. Journal of Alloys and Compounds 220 (1995) 217-224.