



Kształtowanie technologicznej warstwy wierzchniej stali zaworowej X53CrMnNiN 21-9 przez azotowanie jarzeniowe

TADEUSZ BURAKOWSKI, WOJCIECH NAPADŁEK*, JAN TACIKOWSKI,
ADAM WOŹNIAK*, CZESŁAW PAKOWSKI*

Instytut Mechaniki Precyzyjnej,
00-967 Warszawa, ul. Duchnicka 3

*Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny,
Instytut Pojazdów Mechanicznych i Transportu,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. W artykule przedstawiono wybrane wyniki badań technologicznej warstwy wierzchniej wytworzonej na stali zaworowej X53CrMnNiN 21-9 przez azotowanie jarzeniowe. Określono wpływ azotowania na mikrostrukturę, skład chemiczny oraz mikrotwardość wytworzonej warstwy. Dzięki różnym wariantom obróbki cieplno-chemicznej ustalono warunki prowadzenia przemysłowego procesu azotowania jarzeniowego tej stali. Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły możliwość zastosowania tej technologii w procesach modyfikacji warstwy wierzchniej zaworów wylotowych stosowanych w silnikach spalinowych.

Słowa kluczowe: stal X53CrMnNiN 21-9 (50H21G9N4), azotowanie jarzeniowe, warstwa wierzchnia, mikrostruktura, skład chemiczny, tribologia, właściwości mechaniczne

Symbole UKD: 669.14

1. Wstęp

Zawory wlotowe i wylotowe, a zwłaszcza te drugie, pracują w silnikach spalinowych w wyjątkowo ciężkich warunkach mechaniczno-cieplno-chemicznych cyklicznie powtarzalnych, co powoduje, że rodzaj i jakość materiału stosowanego na te zawory oraz jego obróbka powinny być szczególnie starannie dobrane. Ciężkie warunki pracy dotyczą zwłaszcza zaworów wylotowych (temperatura, oddziaływanie chemiczne i erozyjne gazów wylotowych).

Zawory wylotowe najczęściej wykonuje się ze stali żaroodpornej austenitycznej X53CrMnNiN 21-9. Warstwa wierzchnia zaworów wykonywanych z tej stali, po poprzedzających obróbkach cieplnych (starzenie i przesycanie lub ulepszenie) i mechanicznych (toczenie, szlifowanie), ostatecznie może być modyfikowana przez: nagniatanie naporowe lub udarowe, w tym kulowanie; chromowanie galwaniczne chromem technicznym VI Cr; metalizację natryskową proszkami o wysokiej odporności na zużycie przez tarcie, azotowanie — lub przez ich kompozycje (dotyczy to głównie trzonek) [1-4]. Z tych procesów na uwagę zasługują: pierwszy, drugi i czwarty; proces drugi — głównie ze względu na rakotwórcze działanie chromu sześciowartościowego, jest maksymalnie ograniczony — obecnie do emisji $0,05 \text{ mg/m}^3$. Proces drugi stosowany jest najczęściej dla zaworów stosowanych w silnikach lotniczych albo innych wielkogabarytowych, lub w procesach ich regeneracji. Proces trzeci może być realizowany jako kąpielowy, gazowy bądź jarzeniowy (jonowy).

Przyłgnie zaworowe ze względu na szczególnie trudne warunki pracy (wysoka temperatura, chemiczne oddziaływanie spalin, obciążenia mechaniczne) w wielu konstrukcjach silników (np. lotniczych) są napawane łukowo (TIG), plazmowo lub laserowo proszkami wysokostopowymi na bazie Co, zwanymi stellitami.

Azotowanie kąpielowe z technicznego punktu widzenia jest technologią dobrą, ale trudną do zaakceptowania z ekologicznego punktu widzenia (konieczność neutralizacji soli poprodukcyjnych). Azotowanie gazowe i jarzeniowe są dobrymi, rozwojowymi w odniesieniu do zaworów technologiami, zwłaszcza gdy są realizowane w sposób regulowany z wykorzystaniem sterowania komputerowego.

Ze względu na mniejszą energochłonność i surowcochłonność procesu azotowania jarzeniowego niż gazowego, przy porównywalnych efektach technologicznych, autorzy podjęli próbę wykorzystania tej metody do obróbki dyfuzyjnej zaworów wylotowych wykonanych ze stali X53CrMnNiN 21-9. W literaturze pojawiają się tylko szczątkowe informacje na temat azotowania jarzeniowego tej stali.

2. Cel pracy

W pracy podjęto próbę opracowania technologii azotowania jarzeniowego stali żaroodpornej X53CrMnNiN 21-9, stosowanej m.in. w produkcji zaworów silników spalinowych. Postawiono tezę, że azotowanie jarzeniowe pozwoli na zwiększenie trwałości tak powstałego systemu areologicznego: rdzeń stalowy + warstwa wierzchnia azotowana jarzeniowo w różnych skojarzeniach (np. w układzie tribologicznym trzonek zaworu-prowadnica) oraz zmniejszenie adhezji nagaru w strefie grzybka. Zastosowanie nowoczesnej technologii azotowania jarzeniowego pozwoli również na uzyskanie warstwy żaroodpornej, odpornej na korozję oraz zużycie w warunkach tarcia, a tym samym pozwalającej na podwyższenie ogólnej trwałości zaworów.

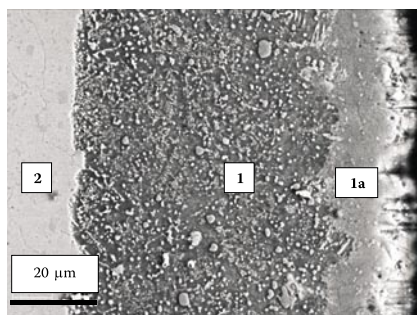
3. Metodyka badań

Próbki badanej stali azotowano jarzeniowo w atmosferze azotu i wodoru w temperaturze od 450 do 650°C w czasie od 2 do 4 h. Atmosferę azotującą stanowił czysty azot, który wprowadzany był bezpośrednio do komory roboczej pieca. Metodyka procesów azotowania stali zaworowej była jednakowa, zmieniano jedynie parametry technologiczne obróbki. W pierwszej fazie przeprowadzone zostały badania rozpoznawcze mające na celu dobór odpowiednich parametrów procesu. W tych próbach zmieniano temperaturę obróbki dla stali w zakresie 450-650°C. Zmieniano także skład atmosfery gazowej w zakresie $H_2:N_2 = 1:4$ do 4:1. Procesy azotowania realizowano w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie

Ocenę warstwy wykonano metodami tradycyjnymi, poprzez pomiary mikro-twardości, składu chemicznego, obserwacje struktury oraz odporności na zużycie poprzez tarcie. Pomiary twardości zostały przeprowadzone na przekrojach poprzecznych (zgłady prostopadłe i skośne) przy użyciu mikro-twardościomierza automatycznego Shimadzu. Obserwacje struktur przeprowadzono wykorzystując mikroskop optyczny Neophot oraz skaningowy LEO 435VPi. Skład chemiczny w mikroobszarach przeprowadzono, używając mikroskopu skaningowego wyposażonego w system LINK ISIS 300 firmy OXFORD, służący do mikroanalizy chemicznej. Badania właściwości mechanicznych ($R_{0,2}$, R_m) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron. Odporność na zużycie w warunkach tarcia przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w układzie trzpień-tarcza na maszynie tarciowej T-11 produkcji ITE w Radomiu. Przyjęto następujące warunki badania: tarcza-żeliwo szare niskostopowe stosowane w przemysłowej produkcji przewodnic zaworowych, trzpień-materiał badany, prędkość ślizgania 0,4 m/s, naciski 3 MPa, temperatura otoczenia 20°C, tarcie technicznie suche. W czasie pomiarów w sposób ciągły rejestrowano siłę tarcia, temperaturę w pobliżu węzła tarcia oraz liniową zmianę wymiarów skojarzenia. Pozwoliło to na wyznaczenie liniowego zużycia skojarzenia przy uwzględnieniu rozszerzalności cieplnej wywołanej zmianą temperatury współpracujących materiałów. Poprawkę na zmianę wymiarów wyznaczano każdorazowo podczas chłodzenia badanego skojarzenia po zakończeniu procesu tarcia, stosując przybliżenie liniowe.

4. Wyniki badań

Strukturę wyjściową stali X53CrMnNiN 21-9 stanowią równoosiowe ziarna austenitu z wydzieleniami węglików i węgloazotków (rys. 1) o grubości dochodzącej do 50 μm oraz twardości od 515 do 1050 HV_{0,05}. Tak duże zróżnicowanie twardości wynika z zastosowania różnych parametrów obróbki cieplno-chemicznej (różne: proporcje H_2 , N_2 oraz różne temperatury i czasy obróbki).



Rys. 1. Mikrostruktura stali X53CrMnNiN 21-9 po azotowaniu jarzeniowym w przekroju skośnym: 1 — warstwa azotowana; 1a — strefa faz $\epsilon+\gamma'$; 2 — podłoże — stal

Uzyskana twardość osiągała wartość ok. 1050 HV_{0,05}. W wyniku procesów dyfuzyjnych ukonstytuowała się warstwa wierzchnia o grubości ok. 30 μm , zawierająca azotki (CrN, NiN, MnN, FeN). Warstwa ta posiada również twardą i kruchą, ale odporną na zużycie przez tarcie strefę faz $\epsilon+\gamma'$, sięgającą na głębokość do ok. 3 μm (rys. 1, 2, 3b).

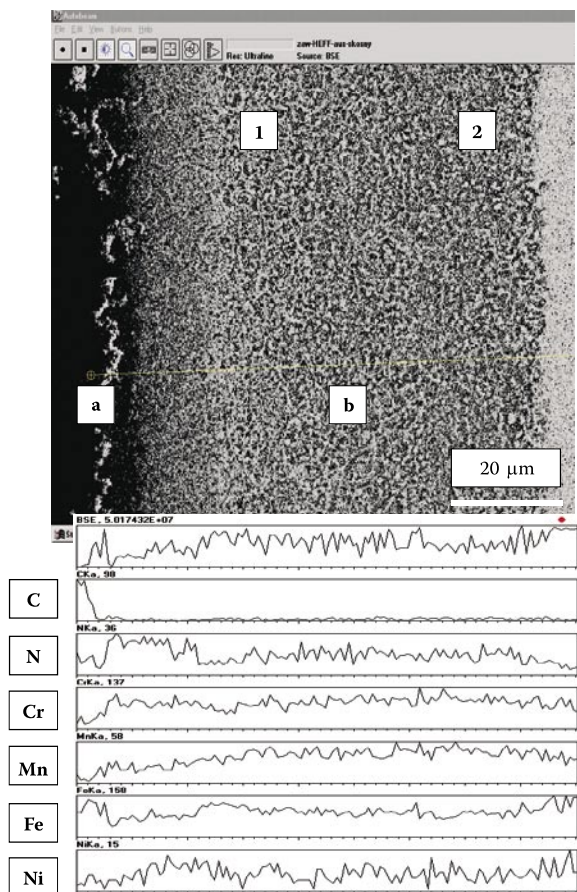
Powierzchniowy (liniowy) rozkład podstawowych pierwiastków chemicznych przedstawiono na rysunku 2.

Z analizy uzyskanych rozkładów liniowych wynika, że największe stężenie azotu występuje w obszarze *a* strefy przypowierzchniowej 1 na głębokości kilku mikrometrów (strefa faz $\epsilon+\gamma'$). W głębi tej strefy (obszar *b*) stężenie to jest dość równomierne i sięga aż do strefy przejściowej 2. Pewne zmiany stężeń obserwuje się dla Mn (mniejsze przy powierzchni, a większe w głębi). Świadczą one o dyfuzji tego pierwiastka od powierzchni w głąb (rys. 2b). Niewielkie zmiany stężeń obserwuje się również dla Cr, Fe i Ni. Z kolei w strefie 1 i 2 występuje równomierny rozkład węgla (C).

Najlepsze warstwy azotowane (wysoka twardość, duża kohezja oraz odporność na zużycie w warunkach tarcia) uzyskano w temperaturze 550°C przy dużym nadmiarze N₂ w stosunku do H₂, w czasie 3 h procesu azotowania.

Do badań tribologicznych wytypowano stal zaworową azotowaną jarzeniowo ze strefą faz $\epsilon+\gamma'$, twardą i stosunkowo kruchą, ale odporną na zużycie przez tarcie (rys. 3b). Jest to korzystne szczególnie w skojarzeniu trzonka zaworu z żeliwną prowadnicą zaworową, której materiał, dzięki wydzieleniom grafitu płatkowego w formie rozetek (rys. 3c), bardzo korzystnie spełnia rolę przeciwpróbki (stosunkowo mały współczynnik tarcia, duża odporność na zużycie i zacieranie).

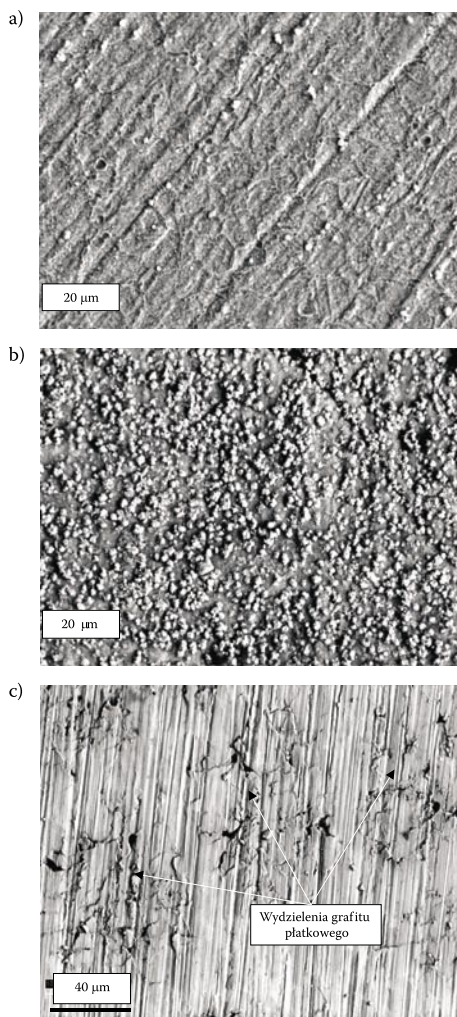
Wyniki badań tribologicznych stali nieazotowanej i azotowanej jarzeniowo przedstawiono na rysunku 4. Zużycie liniowe stali nieazotowanej jest ok. pięciokrotnie większe niż stali azotowanej jarzeniowo.



Rys. 2. Mikrostruktura (a) warstwy wierzchniej stali X53CrMnNiN 21-9 azotowanej jarzeniowo (1) i przejściowej (2) na zglądzie skośnym, oraz rozkłady liniowe (b) pierwiastków w mikroobszarach tych stref: C, N, Cr, Mn, Fe, Ni w charakterystycznych obszarach (wzdłuż linii z rysunku a)

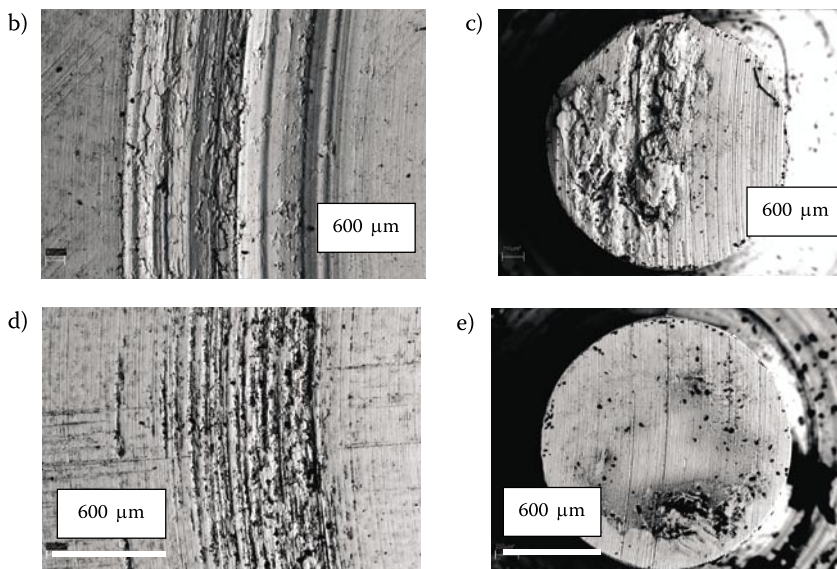
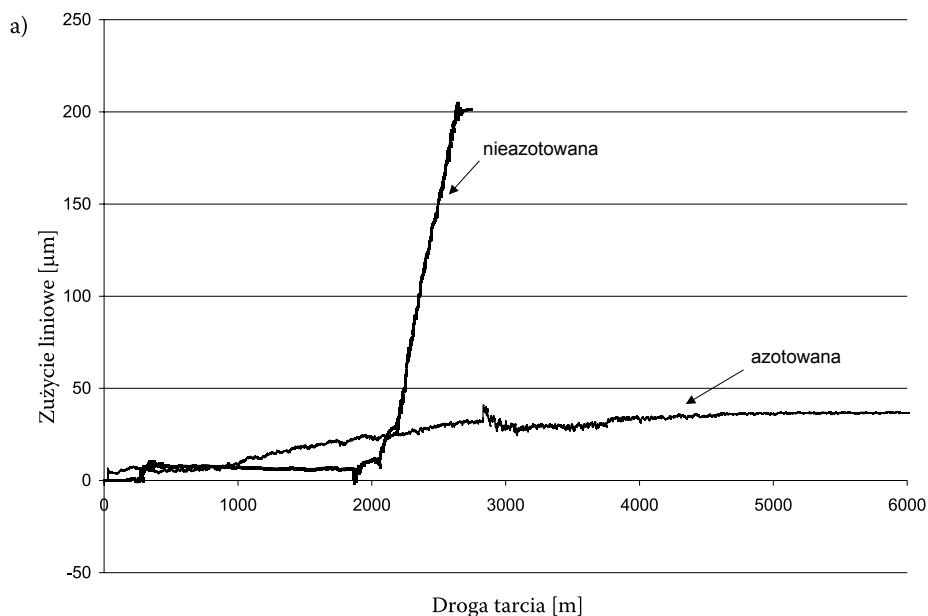
Już w pierwszym etapie próby tribologicznej, tj. po 2000 m drogi tarcia, nastąpił lawinowy proces zużywania się warstwy wierzchniej stali nieazotowanej (rys. 4a). Procesy niszczenia przybrały tak gwałtowny przebieg prawdopodobnie z powodu szczepiania adhezyjnego z następującym po nim rozrywaniem mikro-zgrzeń. W efekcie nastąpił wzrost chropowatości współpracujących powierzchni (rys. 4, 5) oraz wzrost współczynnika tarcia, co prowadziło do intensyfikacji procesów zużywania pary tribologicznej.

Na powierzchni zaobserwowano wyraźne ślady zużycia tribologicznego w postaci ubytku materiału tarczy żeliwnej (rys. 4b, 5a, b), a na powierzchni próbki (trzcienia) ze stali zaworowej — wyraźne ślady mikroszczepień adhezyj-

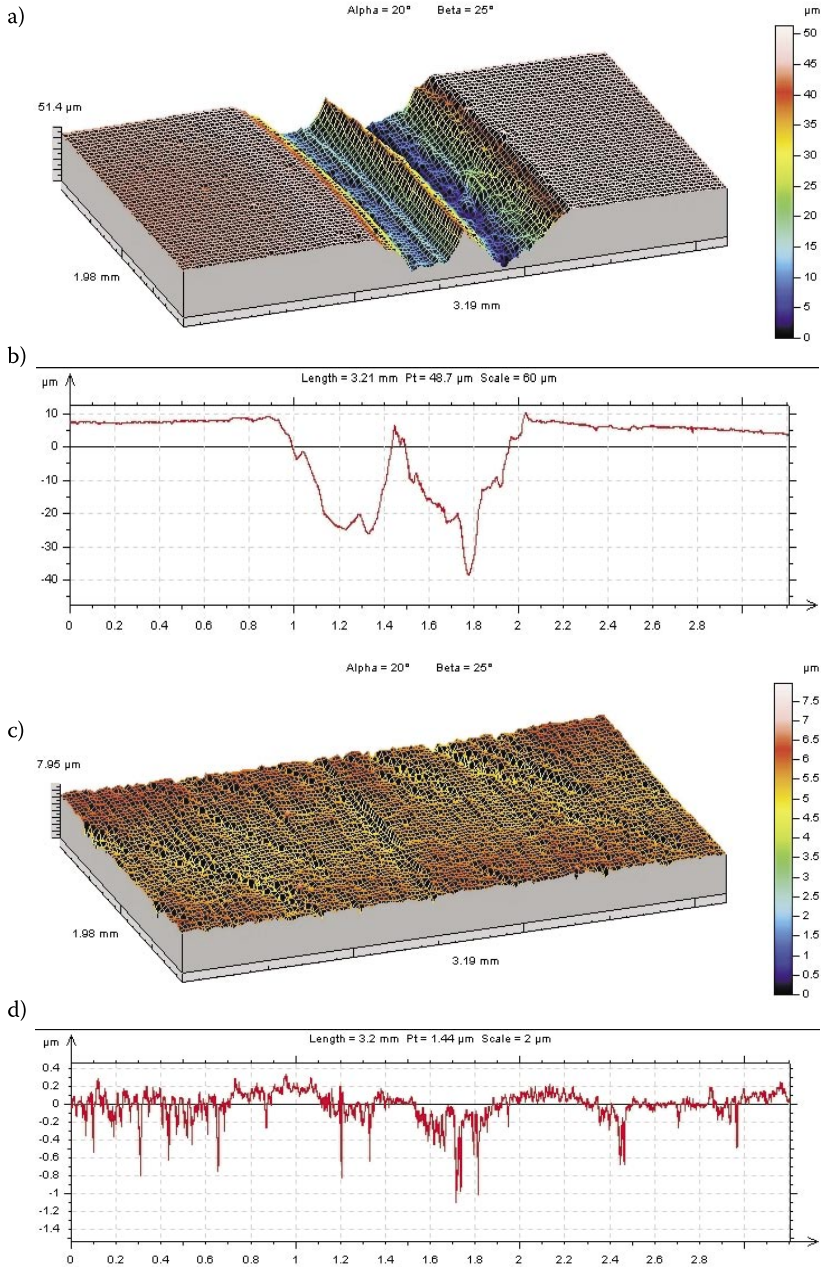


Rys. 3. Charakterystyczne topografie warstwy powierzchniowej próbek ze stali zaworowej X53CrMnNiN 21-9 i przeciwpróbek z żeliwa niskostopowego przed próbą tribologiczną przy użyciu testera T-11; próbki azotowane jarzeniowo bez strefy faz $\varepsilon+\gamma'$ (a) oraz ze strefą faz $\varepsilon+\gamma'$ (b), przeciwpróbka (c)

nych (rys. 4c). Zgoła odmienny charakter zużycia zaobserwowano na powierzchni próbki ze stali X53CrMnNiN 21-9 azotowanej jarzeniowo: w pierwszej fazie do ok. 3000 m następowało dość łagodne zużywanie się warstwy azotowanej, natomiast w drugim etapie zaobserwowano wyraźną stabilizację zużycia (rys. 4a). Na powierzchni współpracy próbki zaobserwowano niewielkie mikrorysy, świadczące o dużej odporności na zużycie warstwy azotowanej jarzeniowo (rys. 4e).



Rys. 4. Wyniki badań tribologicznych stali zaworowej X53CrMnNiN 21-9 przy użyciu testera T-11: a) przykładowe wykresy zużycia liniowego stali niezazotowanej i azotowanej; b) topografia powierzchni tarczy żeliwnej po próbie tribologicznej; c) topografia powierzchni próbki stali niezazotowanej; d, e) charakterystyczne topografie powierzchni elementów skojarzenia, tj. tarczy żeliwnej (d) i trzpienia ze stali zaworowej azotowanej jarzeniowo (e) po próbie tribologicznej



Rys. 5. Charakterystyczne topografie oraz profilogramy warstwy wierzchniej przeciwpórek (tarcz żeliwnych) po próbach tribologicznych w skojarzeniu ze stalą zaworową X53CrMnNiN 21-9 — badania przy użyciu testera T-11: a, b) pracującej w skojarzeniu ze stalą zaworową nieazotowaną; c, d) pracującej w skojarzeniu ze stalą zaworową azotowaną

Zaobserwowano również tylko niewielkie obszary szczepień adhezyjnych na jej powierzchni współpracy. Na powierzchni żeliwnej tarczy współpracującej z ww. próbką, również zaobserwowano tylko niewielki wzrost chropowatości (rys. 5c, d), co świadczy o poprawności doboru pary tribologicznej.

Przeprowadzone badania wytrzymałości wykazały, że azotowanie jarzeniowe tylko w niewielkim stopniu obniża wytrzymałość na rozciąganie stali zaworowej X53CrMnNiN 21-9. W wyniku tych prób stwierdzono, że wytrzymałość na rozciąganie R_m stali nieazotowanej zawiera się w przedziale 1170÷1190 MPa, natomiast po azotowaniu jarzeniowym spadła do ok. 1100 MPa. Zwiększyła się również nieznacznie granica plastyczności $R_{0,2}$ z ok. 590 MPa do ok. do 650 MPa.

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad zastosowaniem azotowania jarzeniowego do modyfikacji warstwy wierzchniej stali zaworowej austenitycznej X53CrMnNiN 21-9 zakończyły się sukcesem. Udowodniono postawioną tezę, zgodnie z którą warstwa wierzchnia ukonstytuowana na stali zaworowej przy użyciu azotowania jarzeniowego posiada większą odporność na zużycie w warunkach tarcia z żeliwem szarym niskostopowym, niż nieazotowana. Zastosowanie tej technologii pozwoliło również na uzyskanie większej żaroodporności i odporności na zużycie tribologiczne, a tym samym umożliwiło podwyższenie ogólnej trwałości zaworów, zwłaszcza w strefie trzonka.

Ta ekologiczna technologia pozwoli również wyeliminować szkodliwe dla środowiska procesy obróbki galwanicznej (np. chromowanie) lub azotowania kąpielowego.

Uzyskane wyniki zostały wykorzystane do opracowań technologicznych nowoczesnych zaworów w silnikach spalinowych pracujących w trudnych warunkach cieplnych.

Podziękowanie

Autorzy dziękują inż. J. Trojanowskiemu z Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie za wykonanie procesów azotowania jarzeniowego.

Artykuł wpłynął do redakcji 23.11.2005 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w maju 2006 r.

LITERATURA

- [1] J. K. WŁODARSKI, *Tłokowe silniki spalinowe — procesy tribologiczne*, WPW, Warszawa 1992.
- [2] T. BURAKOWSKI, T. WIERZCHOŃ, *Inżynieria powierzchni metali*, WNT, Warszawa 1995.
- [3] T. BURAKOWSKI, J. TACIKOWSKI, *Ewolucja procesu azotowania i jej związku z eksploatacją*, Problemy Eksploatacji, nr 1(28), 1998, 119-130
- [4] P. KULA, *Inżynieria warstwy wierzchniej*, WPL, Łódź 2000.

T. BURAKOWSKI, W. NAPADŁEK, J. TACIKOWSKI,
A. WOŹNIAK, CZ. PAKOWSKI

**Modification of superficial layer on valve steel X53CrMnNiN 21-9
by glow discharge nitriding**

Abstract. In the paper, chosen results of investigations of a superficial layer produced on valve steel X53CrMnNiN 21-9 by glow discharge nitriding were presented. The influence of nitriding onto microstructure, chemical constitution, and microhardnesses of a superficial layer was qualified. Due to different variations of thermo-chemical treatment, the conditions of industrial process of glow discharge nitriding of valve steel were established. Investigation results confirmed applicability of this technology for modification of a surface layer of exhaust valves of combustion engines.

Keywords: X53CrMnNiN 21-9 steel, glow discharge nitriding, superficial layer, microstructure, chemical constitution, tribology, mechanical properties

Universal Decimal Classification: 669.14