



Badania wpływu azotowania jarzeniowego na właściwości użytkowe stali zaworowej 50H21G9N4

ZDZISŁAW BOGDANOWICZ, STANISŁAW KOWALCZYK,
JERZY SOBIECKI*

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

*Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej,
02-524 Warszawa, ul. Narbutta 85

Streszczenie. W pracy zbadano własności austenitycznej stali zaworowej 50H21G9N4 po azotowaniu jarzeniowym. Stwierdzono, że zastosowanie rozpylania katodowego w atmosferze argonu zdecydowanie zwiększa mikrotwardość powierzchniową warstwy oraz jej odporność na zużycie tribologiczne. W artykule zawarte są także badania skaningowe, dyfrakcyjne i składu chemicznego metodą EDS wytworzonych warstw azotowanych. Wykazano, że obróbka jarzeniowa w plazmie azotowo-wodorowej pogarsza odporność korozyjną oraz wytrzymałość zmęczeniową badanej stali, polepsza natomiast jej żaroodporność w temperaturze do 700°C oraz wpływa na przebieg pęknięcia.

Słowa kluczowe: wytrzymałość zmęczeniowa, stal zaworowa, stal – badania

Symbole UKD: 669.14

Wstęp

W krajach o wysokim stopniu rozwoju technologicznego azotowanie jarzeniowe stanowi około 70% realizowanych obróbek cieplno-chemicznych. Główne zalety azotowania jarzeniowego, w porównaniu z metodą konwencjonalną, to skrócenie czasu azotowania, zastąpienie amoniaku mieszaniną H_2 i N_2 , możliwość regulacji składu fazowego warstw azotowanych, a także obróbka detali o skomplikowanym kształcie i zachowanie gładkości ich powierzchni. Dalszy rozwój azotowania jarzeniowego to przede wszystkim jego modyfikacje, m.in. procesy węgloazotowania, tlenoazotowania czy też realizacja procesów przy zastosowaniu plazmy generowanej zasilaniem impulsowym o wysokiej częstotliwości [1, 2].

Procesom tym poddawana jest także stal austenityczna wysokochromowa, która charakteryzuje się znacząco odpornością korozyjną, przy jednoczesnym utrudnieniu procesu azotowania, wynikającym z istnienia na powierzchni tych stali szczelnej warstewki tlenków chromu. Prace koncentrują się na podwyższeniu twardości i odporności na zużycie, przy zastosowaniu dodatkowego procesu oczyszczania katodowego powierzchni.

W pracy [3] wykazano, że zachowanie odporności korozyjnej azotowanej stali jest możliwe jedynie gdy temperatura obróbki nie przekracza 450°C. Jednakże, aby wytworzyć w tych warunkach warstwę, która zapewni wzrost mikrotwardości i odporności na zużycie ścierne, trzeba prowadzić proces przez około 30 godzin, co jest niezbyt ekonomiczne. Podobny proces azotowania stali AISI 304 przeprowadzili Menthe i Rie, stosując azotowanie wspomaganie plazmą impulsową [4]. Temperaturę procesu zmieniano od 375 do 475°C. W temperaturze 450°C w czasie 5 h wytworzono warstwę mającą grubość 8 µm, przy zawartości 20% at. azotu i mikrotwardości około 1500 HV. Zaobserwowano także istotną zależność mikrotwardości i stężenia azotu w warstwie od składu atmosfery gazowej. Najwyższą mikrotwardość oraz największe stężenie azotu w warstwie otrzymano w procesie, w którym stosunek azotu do wodoru wynosił 4:1. Stal X8CrNiTi18 badaną przez autorów pracy [5] poddano procesowi azotowania w temperaturze poniżej 450°C. Stwierdzono, że w tych warunkach można wytworzyć warstwę azotowaną o grubości około 3 µm w czasie 30 h, przy zawartości azotu w strefie wierzchniej około 30% at. Z powodu małej grubości warstwy pomiary mikrotwardości były bardzo utrudnione. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrasta zawartość azotu w warstwie, co skutkuje przyrostem mikrotwardości. Niższa temperatura azotowania stali chromowo-niklowych w porównaniu do temperatury obróbki stali konstrukcyjnych jest spowodowana tym, że powyżej 500°C podczas azotowania tworzy się azotek chromu CrN, wydzielający się na granicach ziaren i pogarszający odporność korozyjną [6]. W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań stali 50H21G9N4 azotowanej w temperaturze ponad 500°C, uzyskując znaczne skrócenie czasu procesu, przy zachowaniu korzystnych właściwości użytkowych.

2. Metodyka badań

Warstwy azotowane wytwarzano na stali 50H21G9N4 o następującym składzie chemicznym: 0,47-0,57% C, 8-11% Mn, 21-22% Cr, 3,25-4,5% Ni, reszta Fe. Warstwy otrzymywano metodą azotowania jarzeniowego w atmosferze azotu i wodoru w temperaturze od 450 do 650°C. Stosowano mieszaniny gazowe o różnym stosunku azotu do wodoru. Parametry procesów przedstawiono w tabeli 1. Ostatnie trzy procesy o numerach 6, 7, 8 realizowano przy udziale rozpylania katodowego w atmosferze argonu.

TABELA 1

Parametry azotowania próbek ze stali 50H21G9N4

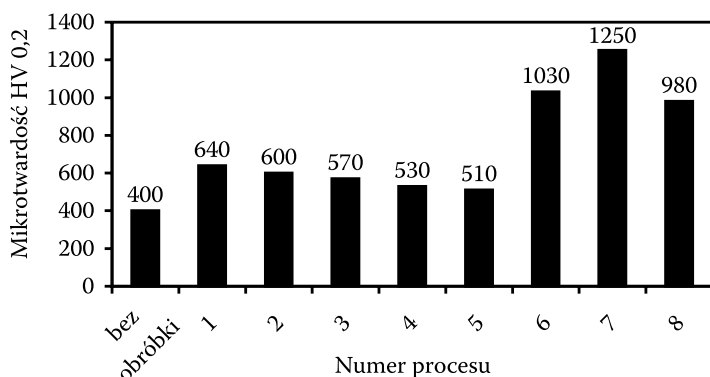
Nr procesu	Temperatura °C	N ₂ :H ₂	Czas h
1	450	1:2	6
2	520	1:2	6
3	570	1:2	3
4	620	1:2	3
5	650	1:2	3
6	550	1:1	6
7	550	2:1	6
8	550	1:4	6

Badania metalograficzne przeprowadzono, poddając przygotowane zglądy trawieniu odczynnikami na bazie roztworu wodnego HNO₃ i HF, a następnie prowadzono obserwacje na mikroskopie metalograficznym Neophot 2. Pomiarzy mikrotwardości otrzymanych warstw wierzchnich wykonano na tym samym mikroskopie z przystawką Hannemana. Badania składu fazowego określono z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 1830, przy użyciu lampy CoK_α. Badania odporności na zużycie tribologiczne zrealizowano metodą „trzy wałeczki + stożek”, przy obciążeniu jednostkowym 200 MPa. Badania odporności korozyjnej wykonano metodą potencjodynamiczną w roztworze 0,5-molowego NaCl. Elektroda odniesienia była nasycona elektroda kalomelowa. Badania wykonano na całkowicie skomputeryzowanym urządzeniu ATLAS'91 w zakresie potencjałów od -1000 do 2000 mV z szybkością zmiany potencjału 50 mV/min. Badania skaningowe oraz składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N z przystawką EDS. Badania żaroodporności wybranych stopów (w stanie wyjściowym oraz po zabiegach obróbki cieplno-chemicznej) przeprowadzono w temperaturze 700 i 900°C w atmosferze powietrza, w czasie 300 godzin. W trakcie eksperymentu po założonych czasach próbki były wyjmowane i rejestrowano zmiany ich masy. W badaniach zmęgniowych realizowanych na pulsatorze Instron 8502 stosowano odzerowo-tętniące rozciąganie, a przebieg pęknięcia analizowano w oparciu o obserwacje przy użyciu mikroskopu skaningowego Philips XL30.

3. Wyniki badań

3.1. Mikrotwardość i mikrostruktura

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki badań mikrotwardości powierzchniowej azotowanej stali austenitycznej w porównaniu do nieobrobionego rdzenia. Jak wynika z przedstawionego rysunku, azotowanie jarzeniowe prowadzone bez udziału procesu rozpylania katodowego nie powodowało znacznego podwyższenia mikrotwardości badanej stali. Pasywna warstwa tlenku chromu obecna na powierzchni stali w tych warunkach znacznie ograniczyła proces dyfuzyjny. Najkorzystniejszy efekt osiągnięto, stosując podczas nagrzewania wsadu proces rozpylania katodowego w osłonie argonu. Mikrotwardość po takim procesie była najwyższa i zależała od składu atmosfery gazowej. Najwyższą mikrotwardością charakteryzowały się warstwy wytworzone przy nadmiarze azotu w mieszaninie reakcyjnej (proces 7). Wiązało się to z efektem rozbitcia cienkiej warstewki powierzchniowej tlenku chromu i ułatwieniem dyfuzji azotu.

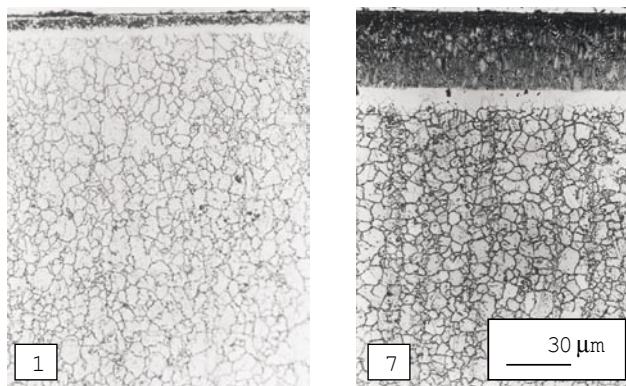


Rys. 1. Mikrotwardość powierzchniowa azotowanej jarzeniowo stali austenitycznej 50H21G9N4, uzyskana przy różnych parametrach procesu (tabela 1)

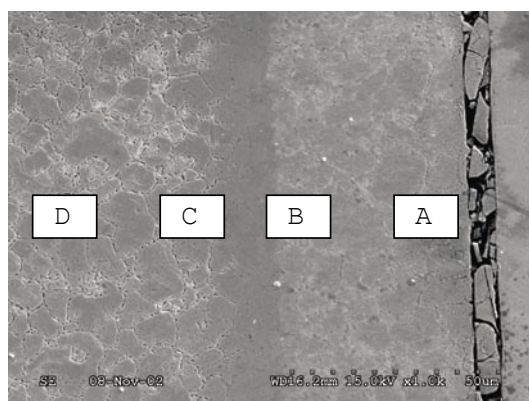
Wybrane mikrostruktury warstw wierzchnich otrzymanych w wyniku procesów azotowania jarzeniowego przedstawiono na rysunku 2.

Mikrostruktura warstw otrzymanych we wszystkich procesach azotowania nie różni się znacząco, natomiast uzyskano różną ich grubość. Warstwa azotowana o grubości kilku mikrometrów wytworzona została w procesach 1 do 5. W tych warunkach azotowania dyfuzja azotu była utrudniona. Natomiast grubość warstw dyfuzyjnych wytworzonych w procesach 6, 7 i 8 wyniosła 60 μm . Usunięcie warstewki pasywnej zdecydowanie zwiększyło głębokość dyfuzji azotu w obrabianą stal. Na zdjęciu (rys. 3) z procesu 7 pod strefą dyfuzyjną widoczna była jasno tra-

wiąca się warstwa o grubości około $10\ \mu\text{m}$. W celu zbadania składu chemicznego warstwy dyfuzyjnej w różnej odległości od powierzchni oraz składu chemicznego jasno trawiącej się strefy, wykonano badanie metodą EDS na mikroskopie skaningowym. Badania składu chemicznego warstwy azotowanej w miejscach widocznych na zdjęciu wykazały, że zawartość azotu tuż pod powierzchnią warstwy (A) oraz na jej dnie (B) była jednakowa i wynosiła około 18% atomowych. Natomiast skład jasno trawiącej się strefy (miejsce C) nie odbiegał od składu chemicznego rdzenia (D). Zawartość azotu w tych obszarach sięgała do 2% atomowych. Wyniki badań dyfrakcyjnych wykazały, że oprócz azotków Fe_3N oraz Fe_4N , które dominowały w warstwie, obecna była także faza CrN , która wydzieliła się na granicach ziaren. Tam, jak wykazały badania składu chemicznego, zawartość chromu wynosiła do 30% atomowych i tyleż samo było azotu.



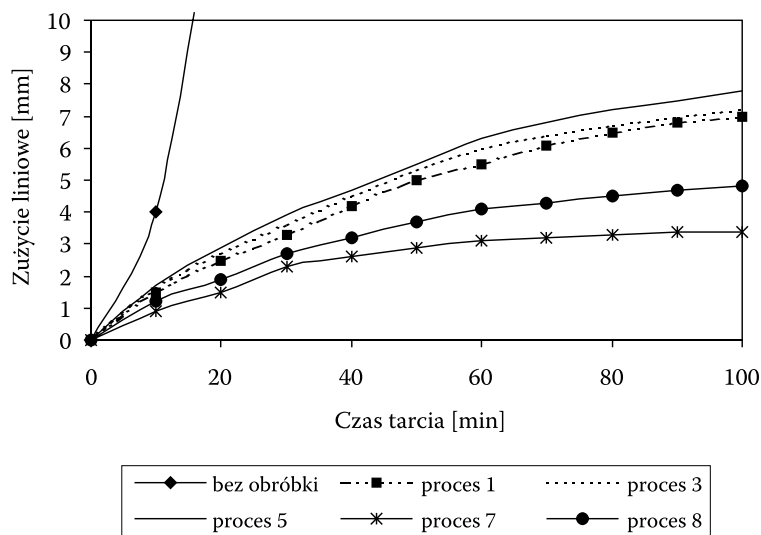
Rys. 2. Mikrostruktura warstw azotowanych (na zdjęciach podane są numery procesów)



Rys. 3. Przekrój warstwy azotowanej wraz z zaznaczonymi obszarami badania składu chemicznego (proces 7)

3.2. Zużycie tribologiczne

Na rysunku 4 przedstawiono wykresy zużycia tribologicznego wybranych warstw azotowanych oraz bez obróbki jarzeniowej.



Rys. 4. Zużycie liniowe warstw azotowanych wytworzonych na stali austenitycznej 50H21G9N4 w funkcji czasu tarcia przy nacisku jednostkowym 200 MPa

Należy tu podkreślić, że wszystkie procesy azotowania jarzeniowego zastosowane w badaniach zwiększyły odporność na zużycie tribologiczne w stosunku do próbek nie poddanych azotowaniu, które uległy zatarciu już po 20 minutach testu. Najlepszą odpornością na zużycie charakteryzowały się warstwy wytworzone w procesach 7 i 8, a więc tam, gdzie mikrotwierdzość wytworzonej warstwy wierzchniej była największa. Najmniejszą odpornością charakteryzowała się warstwa o najniższej mikrotwierdzości, wytworzona w procesie wysokotemperaturowym (proces nr 5).

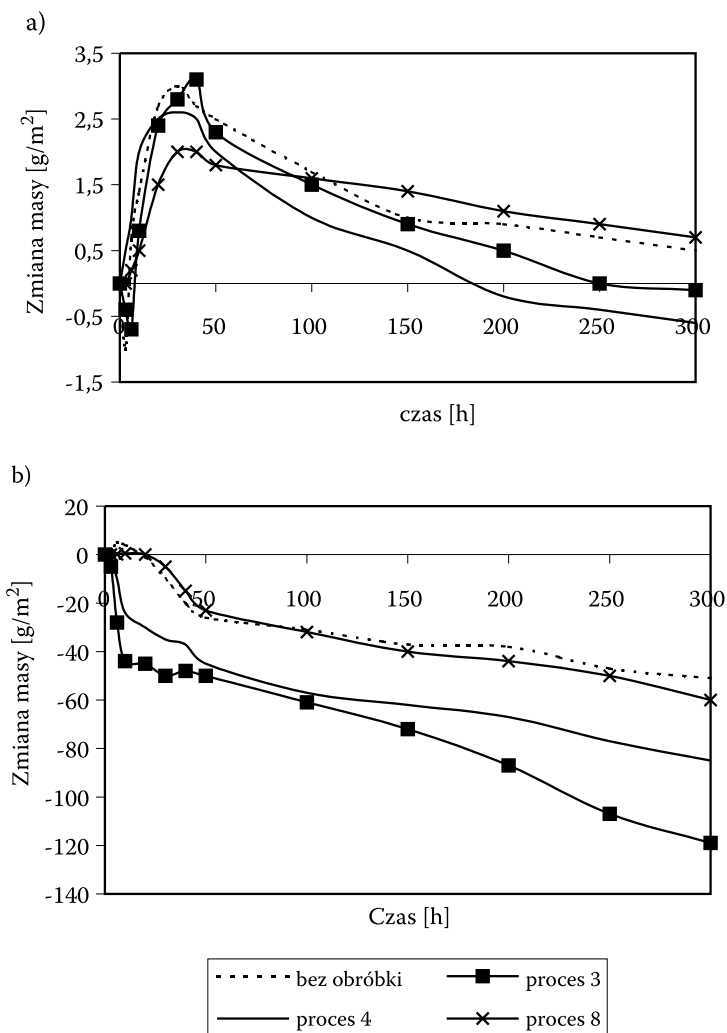
3.3. Żaroodporność

Istnieje wiele rodzajów możliwego zachowania się materiałów konstrukcyjnych w wysokiej temperaturze. Najczęściej obserwuje się przyrost masy próbek w wyniku tworzenia się warstwy tlenków lub ubytek masy w wyniku jej odpadania.

Powszechnie uznaje się, że za najbardziej korzystne zachowanie materiałów należy uważać intensywne narastanie warstwy tlenków w początkowym okresie

utleniania, a następnie stabilizację procesu skutkującą ciągłym zmniejszaniem przyrostu masy aż do zera. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań żaroodporności stali austenitycznej poddanej różnym wariantom azotowania. Uzyskane wyniki badań żaroodporności wskazują, że stal 50H21G9N4 nie poddana azotowaniu w temperaturze badania 700°C (rys. 5a) posiadała najniższą żaroodporność.

Wytworzenie warstwy wierzchniej metodą azotowania jarzeniowego nieznacznie poprawiło żaroodporność. Podwyższenie temperatury badania do 900°C (rys. 5b) zmieniło przebieg ubytku masy badanych próbek. Materiał nie poddany

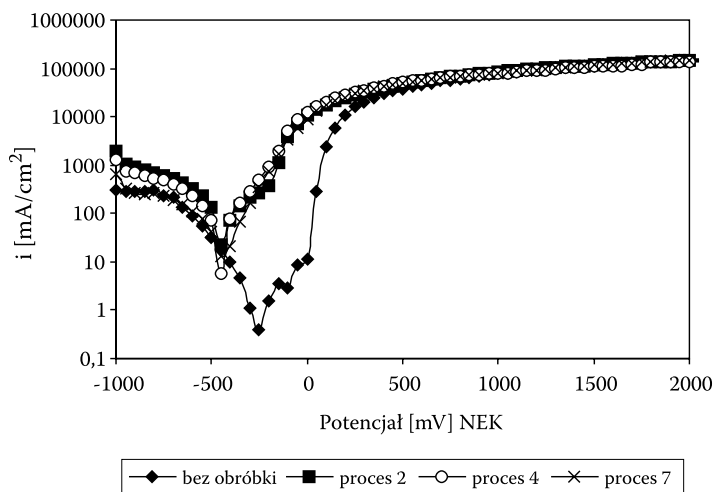


Rys. 5. Jednostkowa zmiana masy stali 50H21G9N4 badanej w temperaturze: a – 700°C; b – 900°C

obróbce miał w tym przypadku najwyższą żaroodporność, zaś azotowanie jarzeniowe pogorszyło ją. Potwierdza to fakt, że azotki żelaza Fe_3N i Fe_4N są stabilne jedynie do temperatury 750°C . Powyżej tej temperatury ulegają gwałtownemu utlenianiu do tlenków żelaza, które odpryskują od powierzchni próbki. Jednak warstwa wytworzona przy udziale rozpylania katodowego charakteryzowała się najlepszą żaroodpornością niezależnie od temperatury badania. W wyższej temperaturze jej odporność na działanie wysokiej temperatury była zbliżona do odporności wyjściowej stali.

3.3. Odporność korozyjna

Na rysunku 6 przedstawiono krzywe odporności korozyjnej stali austenitycznej 50H21G9N4 z wytworzonymi warstwami w porównaniu do stali bez obróbki. Wynika z niego, że azotowanie jarzeniowe pogorszyło odporność korozyjną tej stali. Warstwy wytworzone azotowaniem jarzeniowym mają wyższe wartości prądu korozyjnego niż materiał rodzimy. Z przeprowadzonych badań wynika jednoznacznie, że warunki prowadzenia procesu, tj. skład mieszaniny gazowej czy też zastosowanie rozpylania katodowego, nie wpływają na odporność korozyjną badanego podłoża. Przebieg krzywych potencjodynamicznych był bardzo podobny dla procesów nr 2, 4 czy też 7. Potwierdził się więc fakt znany z literatury, że azotowanie w temperaturze powyżej 500°C pogarsza odporność korozyjną stali austenitycznych wysokochromowych.

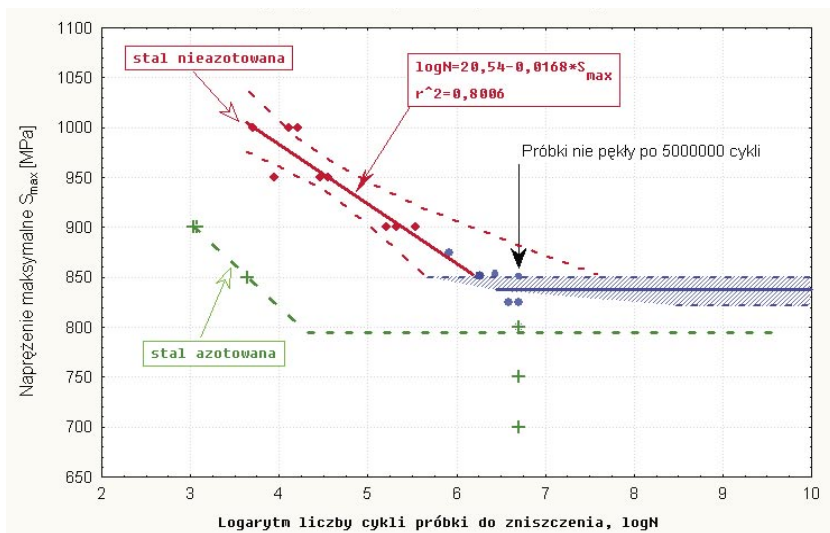


Rys. 6. Odporność korozyjna stali 50H21G9N4 azotowanej jarzeniowo i bez obróbki jarzeniowej

3.5. Badania wytrzymałości zmęczeniowej i przebiegu pęknięcia

Badania wytrzymałości zmęczeniowej próbek ze stali 50H21G9N4 bez obróbki jarzeniowej i azotowanych przeprowadzono na pulsatorze hydraulicznym Instron 8502. Badaniom poddano próbki cylindryczne o średnicy 8 mm i długości 100 mm. Zastosowano odzerowo-tętniące obciążenie próbek z częstotliwością zmian 20 Hz. Naprężenie maksymalne cyklu zmieniano od 800 do 1000 MPa.

Badania wykazały, że stal 50H21G9N4 nie poddana azotowaniu jarzeniowemu posiadała granicę wytrzymałości zmęczeniowej 830 MPa (rys. 7). Natomiast w przypadku próbek tej stali poddanych azotowaniu jarzeniowemu odnotowano nieznaczne zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w zakresie nieograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej do 800 MPa. Równocześnie nastąpiło zmniejszenie ograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej w stosunku do próbek nie azotowanych. Takie zachowanie wynikało najprawdopodobniej z powstania podczas azotowania wdzieleń azotku chromu na granicach ziaren.

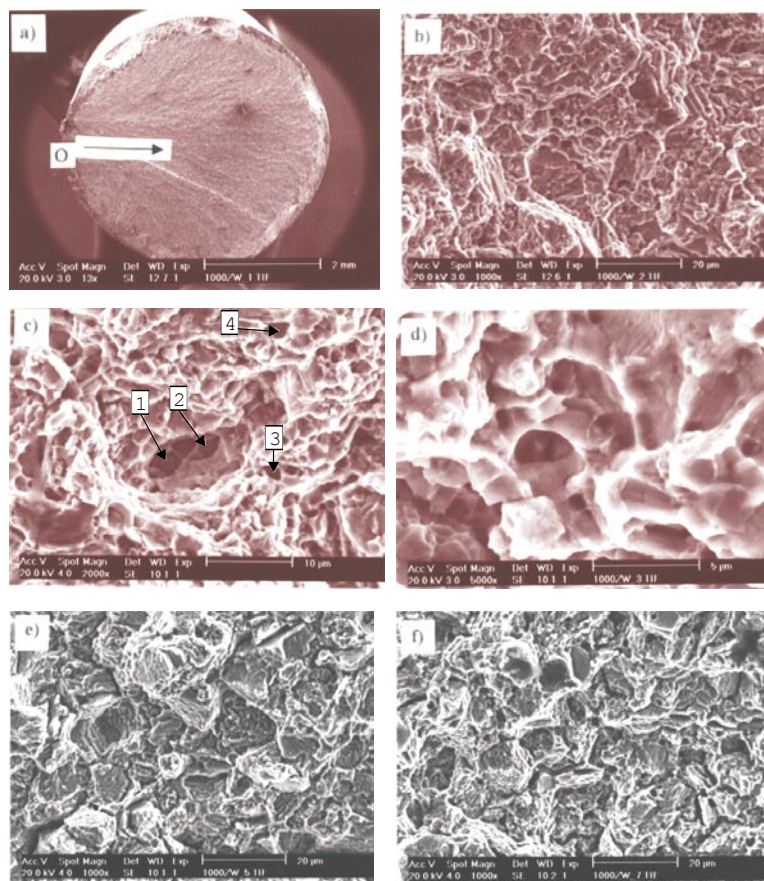


Rys. 7. Wytrzymałość zmęczeniowa próbek ze stali 50H21G9N4

Pęknięcie zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 nie poddanych procesowi azotowania w każdym przypadku obciążenia miało charakter pęknięcia mieszanego, składającego się, jak wskazała analiza przelomu, z pęknięcia plastycznego z niewielkim udziałem pęknięcia kruchego.

Najwyraźniej ten przebieg pęknięcia uwidaczniają zdjęcia przedstawione na rysunku 8, dotyczące próbki badanej przy naprężeniu $\sigma_{\max} = 1000$ MPa. Zdjęcie 8a przedstawia cały przekrój zmęczeniowy z ogniskiem pęknięcia znajdującym się

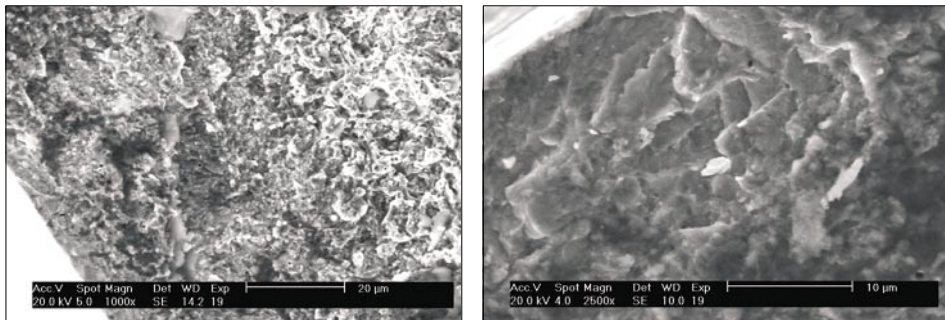
na powierzchni próbki i kierunkiem jego dalszej propagacji. Na obwodzie próbki można zauważyć liczne ścięcia końcowe materiału. Mikrobudowę powierzchni przelomu z obszaru przyogniskowego pokazano na zdjęciu 8b. W tym przypadku wyraźniej zaznaczają się układy jamek, charakterystyczne dla pęknięcia plastycznego o kołowo niesymetrycznym kształcie i wielkości. Na zdjęciu 8c w obszarze jamek na ich dnie uwidaczniają się ślady po wydzieleniach węglkowych, będących składnikami struktury tej stali (wskazują strzałki 1-4). Układy dołków (jamek) pokazano na zdjęciu 8d przy dużym powiększeniu (5000x). Zdjęcie to uwidacznia w sposób szczególnie charakterystykę mikrobudowy jamek, w których powierzchnie boczne są wyciągnięte i przybierają kształt podłużnych dolin o zaznaczonym układzie tarasowo-pofałdowanym, często z wtrąceniami (np. węglkowymi) na ich dnie. Średnica tych jamek nie przekracza 5 μm . Mikrobudowę powierzchni



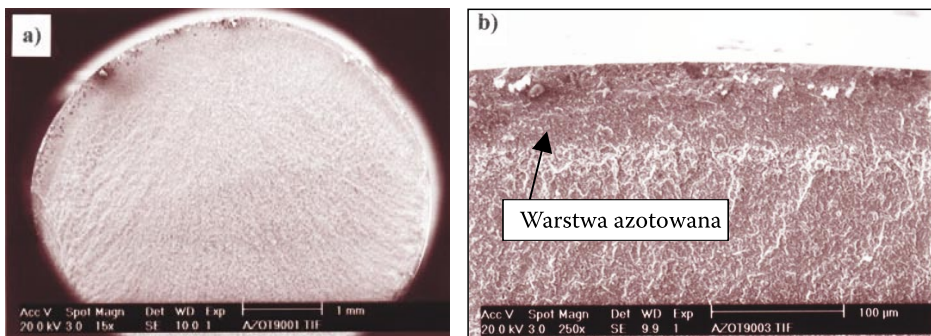
Rys. 8. Mikrobudowa przelomu zmęczeniowego próbki ze stali 50H21G9N4 po badaniach zmęczeniowych przy $\sigma_{\text{max}} = 1000 \text{ MPa}$

przełomu próbki ze środka i z końcowego obszaru pęknięcia ilustrują zdjęcia 8e,f. Uwidacznia się tu bardzo gwałtowny przebieg pęknięcia, połączony z dekohezją materiału na granicach ziaren.

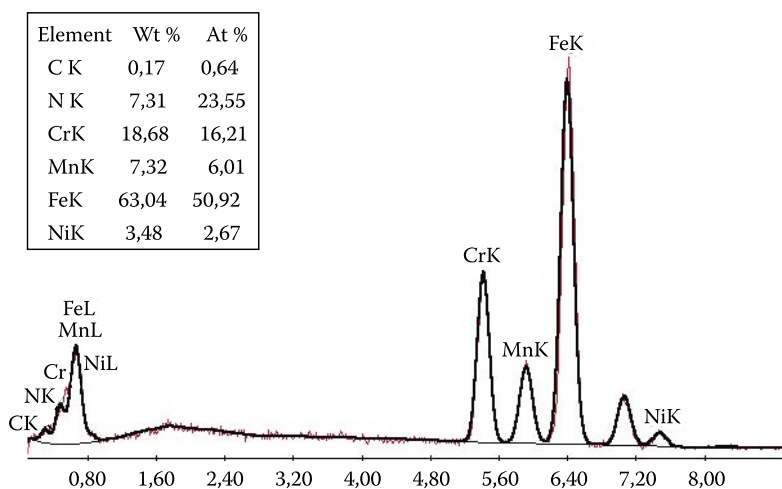
Pęknięcie zmęczeniowe próbek ze stali 50H21G9N4 po azotowaniu w materiale rodzimym przebiegało analogicznie jak wyżej opisano, natomiast w warstwie azotowanej dominowało pęknięcie kruche (rys. 9). Mikrobudowę przełomu zmęczeniowego próbki pracującej przy obciążeniu $\sigma_{\max} = 900$ MPa ilustruje zdjęcie 10a. Zaznacza się tu warstwa azotowana na obwodzie próbki o grubości 50 μm . W obszarze przejściowym warstwy azotowanej zmienia się mikrobudowa powierzchni przełomu zmęczeniowego, co niewątpliwie wynika ze zmiany charakteru pęknięcia. W tym miejscu występują liczne promieniste uskoki przedstawione na zdjęciu 10b. W warstwie azotowanej punktowa analiza składu chemicznego potwierdziła występowanie azotku chromu, który wpływa na osłabienie wytrzymałości zmęczeniowej badanych elementów poddanych jarzeniowej obróbce (rys. 11).



Rys. 9. Mikrobudowa przełomu zmęczeniowego w utwardzonej warstwie azotowanej



Rys. 10. Mikrobudowa przełomu zmęczeniowego próbki ze stali 50H21G9N4 azotowanej jarzeniowo po badaniach zmęczeniowych przy $\sigma_{\max} = 900$ MPa



Rys. 11. Spektrogram zawartości pierwiastków w utwardzonej warstwie wskazujący na obecność CrN

4. Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

1. Rozpylanie katodowe w azotowaniu jarzeniowym stali austenicznej 50H21G9N4 sprzyja wytworzeniu warstw charakteryzujących się zdecydowanie wyższą mikrotwardością niż materiał rodzimy i warstw wytworzonych azotowaniem bez rozpylania katodowego.
2. Badane elementy po azotowaniu w warunkach wyładowania jarzeniowego wykazały zmniejszoną odporność korozyjną i wytrzymałość zmęczeniową, natomiast wzrosła ich odporność na zużycie tribologiczne oraz żaroodporność w temperaturze do 700°C.
3. Pękanie zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 nie poddanych procesowi azotowania w każdym przypadku obciążenia miało charakter pęknięcia mieszanego, składającego się z pęknięcia plastycznego z niewielkim udziałem pęknięcia kruche. Natomiast w próbkach azotowanych w warstwie utwardzonej dominowało pękanie kruche, w którym udział wydzieleni azotku chromu przyczynił się do obniżenia wytrzymałości zmęczeniowej.

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

LITERATURA

- [1] T. BURAKOWSKI, T. WIERZCHOŃ, *Surface Engineering of Metals, Principles, Equipment, Technologies*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 1999.
- [2] J. RUDNICKI, T. WIERZCHOŃ, *Wytwarzanie warstw azotowanych w plazmie pulsującej o częstotliwości od 10 do 60 kHz*, Materiały konferencyjne III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchniowa”, Częstochowa-Kule, 1996, 79.
- [3] J. TROJANOWSKI, T. WIERZCHOŃ, M. KAMIŃSKI, *Własności warstw powierzchniowych wytwarzanych na stalach chromowo-niklowych w warunkach wyładowania jarzeniowego*, Materiały konferencyjne II Szkoły Letniej Inżynierii Powierzchni, Kielce-Ameliówka, 2001, 101.
- [4] E. MENTHE, K. T. RIE, *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*, *Surface and Coatings Technology*, 116, 1999, 199.
- [5] B. LARISCH, U. BRUSKY, H. J. SPIES, *Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures*, *Surface and Coatings Technology*, 116-119, 1999, 205.
- [6] M. SAMANDI, B. A. SHEDDEN, T. BELL, G. A. COLLINS, R. HUTCHINGS, J. TENDYS, *J. Vac. Sci. Technol. B*12, (2), 1994, 935.

Z. BOGDANOWICZ, S. KOWALCZYK, J. SOBIECKI

**Practically usable properties of austenitic steel 50H21G9N4
after glow discharge nitriding process**

Abstract. This paper describes the results of experimental research on properties of valve austenitic steel after glow discharge nitriding process. It was determined that using cathode sputtering in argon protective atmosphere definitely increases the microhardness of surface layer and its wear resistance. The glow discharge nitriding treatment in nitride-hydrogen plasma insignificantly deteriorates fatigue life and corrosion resistance of investigated steel. The glow discharge nitriding improves the heat resistance.

Keywords: fatigue strength, valve steel, steel – investigations

Universal Decimal Classification: 669.14

