



## Wybrane problemy wzbogacania chromem stali S235JR i S355J2 przy zastosowaniu lasera CO<sub>2</sub>

ANDRZEJ GÓRKA, DOROTA KOCANĀDA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Mechaniczny, Katedra Budowy Maszyn,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, dkocanda@wat.edu.pl

**Streszczenie.** Zagadnieniem rozważanym w pracy jest wzbogacanie warstwy wierzchniej stali kadmowej S235JR i S355J2 chromem w celu zwiększenia ich odporności na działania korozyjne wody morskiej. Podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu tworzenia stabilnych struktur w głębi warstw dyfuzyjnych przy domieszkowaniu stali chromem. Jako modelowego aktywatora termodynamicznych zjawisk, zachodzących podczas tego procesu z zastosowaniem zmodyfikowanej metody zgrzewania tarcowego FSP (*Friction Stir Processing*), użyto wiązki promieniowania laserowego. Analizowano dyfuzyjny transport masy, który jest pierwotnym i dominującym zjawiskiem w przemianach fazowych zachodzących w mikroobszarach o znacznym gradiencie temperatury w procesie tworzenia cienkich warstw antykorozyjnych. Przedstawiono rozkłady stężenia chromu w warstwie dyfuzyjnej stali, wynikające ze wzorów analitycznych podanych w pracy i z własnych pomiarów doświadczalnych, otrzymanych przy wydłużonym i skróconym czasie nagrzewania wiązką laserową powłoki galwanicznego chromu osadzonej na podłożu stalowym.

**Słowa kluczowe:** wzbogacanie stali kadmowej chromem, zmodyfikowana metoda zgrzewania tarcowego FSP, laserowa aktywacja procesów cieplnych, termodyfuzja, dyfuzja stężeniowa

### 1. Wprowadzenie

W inżynierii powierzchni często wykorzystuje się wiązkę laserową do modelowego aktywowania procesów, które prowadzą do zmiany właściwości mechanicznych warstwy wierzchniej elementów konstrukcyjnych. W tego rodzaju zagadnieniach wiązka promieniowania laserowego, jako inicjator procesu, jest najlepszym sterowanym źródłem ciepła o cechach istotnych dla zakładanych metod modyfikacji warstw wierzchnich typowych materiałów konstrukcyjnych. Przytaczając kilka wybranych pozycji z literatury krajowej zwrócono uwagę na problemy związane ze wzbogacaniem

stali głównie chromem. Różnym technikom stosowanym do kształtowania właściwości warstwy wierzchniej materiałów z użyciem wiązki laserowej poświęcona jest monografia J. Kusińskiego [1]. Autor omawia w niej fizyczne cechy warstw powierzchniowych materiałów po laserowym hartowaniu, przetapianiu, natapianiu, spawaniu, laserowym osadzaniu powłok z czystych metali lub związków techniką PVD i CVD oraz po udarowym umacnianiu. Pisząc o cieplno-chemicznych technikach, autor omawia problemy związane ze stopowaniem warstwy wierzchniej stali węglowej chromem, tantalumem, wolframem, krzemem i stałą kwasoodporną 1H18N9T. Dodatki stopowe wprowadzane były do materiału stopowanego (podłoża) poprzez wtapianie (natapianie) lub przetapianie powierzchni. Wpływ laserowego stopowania chromem stali węglowej, zawierającej 0,16% C, na strukturę i właściwości warstwy wierzchniej jest też tematem pracy [2]. Powłokę chromową, w postaci proszku chromowego związanego lepiszczem organicznym lub nieorganicznym, nakładano na podłoże stalowe i przetapiano laserem CO<sub>2</sub> o mocy 1,35 kW. Badania prowadzono dla dwóch prędkości skanowania laserem powierzchni stopowanej, otrzymując różne głębokości stref przetopionych i różną w tych strefach koncentrację chromu. Analiza składu chemicznego warstwy wierzchniej wykazała niejednorodne nasycenie chromem tylko stref przetopionych, gromadzenie się chromu i węgla na granicach komórek dendrytycznych i kryształów kolumnowych oraz rozdrobnienie struktury krystalicznej strefy przetopionej. Stwierdzono, że zwiększenie prędkości skanowania prowadzi do uzyskania cieńszych warstw, lecz bogatszych w chrom. Większa koncentracja chromu występowała też w obszarach silnych ruchów konwekcyjnych ciepła i przemieszczania się materiału w jeziorce laserowym, niż w innych miejscach strefy przetopienia. Analizą wytrzymałości zmęczeniowej konstrukcyjnej stali stopowej 40H stopowanej węglikiem chromu poprzez natryskiwanie plazmowe zajęto się w pracy [3]. Zwiększona chropowatość powierzchni po procesie stopowania, koncentracja węglików na granicach komórek dendrytycznych oraz wartości naprężeń własnych (wyższe naprężenia rozciągające w kierunku poprzecznym do linii ścieżki laserowej w stosunku do naprężeń ściskających wzdłuż linii ścieżki) przyczyniły się do obniżenia wytrzymałości zmęczeniowej badanych elementów modelowych w warunkach odzerowo tętniącego zginania. Zastosowanie dodatkowych obróbek objętościowych w postaci ulepszania cieplnego stali stopowanej, mimo iż przyczyniło się do istotnego wzrostu naprężeń wzdłużnych ściskających, wbrew oczekiwaniom doprowadziło do dalszego obniżenia wytrzymałości zmęczeniowej badanych elementów. Według autorów tej pracy powodem niskiej wytrzymałości zmęczeniowej stopowanych plazmowo elementów ze stali 40H i po dodatkowej cieplnej obróbce objętościowej było silne działanie karbu strukturalnego w postaci struktury kolumnowej częściowo odpuszczonego martenzytu o zwiększonej skłonności do pękania kruchego międzykrystalicznego i gromadzenie się węglików chromu na granicach ziaren tej struktury. Należy przypuszczać, że nie zostały właściwie dobrane parametry obróbek cieplnych dla stosowanej stali.

Łączeniu różnych technik inżynierii powierzchni w celu otrzymania powłok wieloskładnikowych i kompozytowych o lepszych właściwościach użytkowych, takich jak odporność na ścieranie, na erozję i odporność korozyjną, poświęcone są prace [4-6]. Warstwę nałożonego galwanicznie chromu na podłożu stalowym poddawano procesowi jarzeniowego azotowania w atmosferze azotu i wodoru lub dodatkowo tlenoazotowaniu. Otrzymane w ten sposób warstwy wykazywały charakter dyfuzyjny i dobrą adhezję. Wzrosła też odporność wieloskładnikowych warstw na korozję, w przeciwieństwie do pokrycia stali tylko warstwą chromu, ze względu na wypełnianie szczelin w powłoce chromu azotkiem chromu, który tworzy się w czasie procesu jarzeniowego azotowania. Tlenoazotowanie sprzyja utworzeniu się w warstwie przypowierzchniowej szczelnej warstewki tlenku chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , zwiększającej odporność kompozytowej warstwy na korozję. Większa jest też odporność na ścieranie tych warstw w porównaniu z azotowaną warstwą galwanicznego chromu. Zwiększona obecność wodoru w warstwie (azotowanie w atmosferze wodoru) zwiększa jej twardość i odporność na ścieranie. Plazmowe azotowanie galwanicznego chromu nałożonego na żelazo armco [7] doprowadziło do uformowania się dodatkowej warstwy węgla pomiędzy podłożem stali i chromu, na skutek dyfuzji węgla z podłoża. Jednakże, wieloskładnikowe warstwy naazotowane z wydzieleniami azotków ( $\text{Cr}_2\text{N}$  i  $\text{CrN}$ ) wykazują właściwości do pułapkowania wodoru. Szczególnie to zjawisko łączono z azotkiem chromu  $\text{Cr}_2\text{N}$  obecnym w powłoce chromowej i jego zdolnościami do hamowania ucieczki cząsteczkowego wodoru z warstwy galwanicznego chromu do żelaza. Takie działanie azotku chromu zmniejsza degradację stali przez wodór.

W przedstawianej pracy zastosowano laserowe domieszkowanie chromem warstw wierzchnich na niskostopowej stali kadłubowej S235JR i stali o podwyższonej wytrzymałości S355J2. Skład chemiczny tych stali przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Skład chemiczny stali S235JR i S355J2

Gatunek stali wg PN-EN 10025:2002	Skład chemiczny [%]						
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni
S235JR	0,12	0,52	0,006	0,006	0,010	0,02	0,02
S355J2	0,19	1,4	0,196	0,013	0,006	0,02	0,01

W pierwszym podejściu do sygnalizowanego problemu w pracy poddano analizie prosty, a zarazem najtańszy proces wzbogacania warstw wierzchnich blach chromem, z wykorzystaniem zmodyfikowanej metody zgrzewania tarcowego FSP. W metodzie tej zakłada się wytworzenie w miarę jednorodnej powłoki Fe-Cr. Domieszkowanie chromem podłoża ze stali S235JR lub S355J2 w przewidywanej temperaturze procesu zgrzewania FSW (*Friction Stir Welding*) rzędu  $1000^\circ\text{C}$

prawdopodobnie zainicjuje w tworzonej antykorozyjnej powłoce zjawiska charakterystyczne dla złożonego układu dyfuzyjnego. Determinantem tego układu będzie skład stechiometryczny tych stali. Silne powinowactwo węgla i chromu w osnowie żelaza zdominuje transport masy w powłoce [8]. Należy więc założyć, że złożony układ potencjałów aktywności chemicznej składników warstwy będzie miał istotny wpływ na strukturę tej powłoki. Ponadto, gdy zostanie uwzględniony charakter procesu zgrzewania tarcioowego, to jest inicjowany w procesie znaczny gradient temperatury, niewielka strefa przemian (ok. 10-15  $\mu\text{m}$ ) oraz bardzo krótki czas trwania procesu, możemy przewidywać niekorzystne warunki dla zachowania jednorodności strukturalnej powłoki. W tym celu należy prześledzić w układzie modelowym zachowanie się poszczególnych składników procesu, a tym samym przewidzieć prawdopodobny skład strukturalny tworzonej powłoki antykorozyjnej. Ze względu na charakter inicjacji cieplnej, proces zgrzewania tarcioowego w mikroobszarach tworzonej powłoki może być doskonale modelowany przez laserową aktywację termodynamicznych zjawisk, zdominowanych zarówno przez mieszanie jak i transport dyfuzyjny substratów.

W tym opracowaniu skoncentrowano się jednak na transporcie typu dyfuzyjnego. W procesie tworzenia cienkich powłok jest on pierwotny i w przemianach strukturalnych dominujący, szczególnie w strefach o znacznym gradiencie temperatury. Należy jednak pamiętać, że z praktycznego punktu widzenia, laserowe *nasycanie dyfuzyjne* ma znaczenie tylko w tych przypadkach, w których wymuszenia termodynamiczne będą współdziałać w procesie transportu masy w obszarze, w którym ponadto wektory gradientów stężeniowego i termicznego będą zgodne co do kierunku. Jest to zasadniczy warunek efektywnego stosowania metody laserowej do nasycania dyfuzyjnego warstwy wierzchniej blach chromem lub niklem.

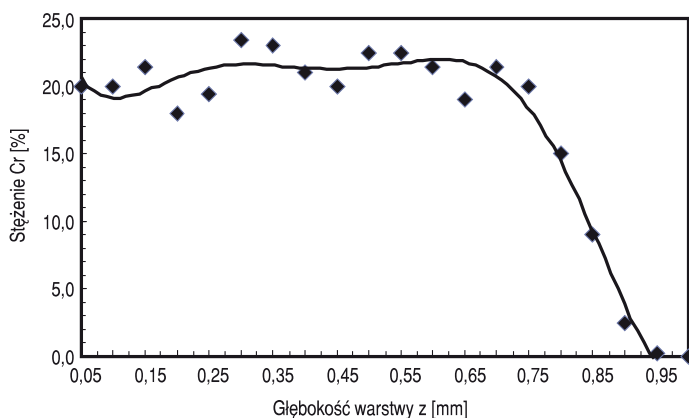
## 2. Transport masy w obszarze laserowej inicjacji cieplnej

Większość procesów technologicznych w powierzchniowej obróbce laserowej różnych materiałów wykorzystuje efekt oddziaływania cieplnego promieniowania laserowego [8-16]. Tworzone w ten sposób pole cieplne cechuje znaczny gradient temperatury. W przypadku dużych gęstości mocy może to prowadzić do powierzchniowego przetopienia materiału, w ograniczonej strefie oddziaływania skupionej wiązki laserowej. Przedstawiany sposób nagrzewania realizowany jest w bardzo krótkim czasie. Stwarza on dogodne warunki dla obserwacji w tej strefie procesu dyfuzji, w którym obok typowego wymuszenia, to jest gradientu stężenia, występuje gradient temperatury [17]. Na tej podstawie można wstępnie założyć, że w przypadku nagrzewania laserowego powłoki chromu na podłożu stalowym, transport masy w formowanej warstwie realizowany będzie na drodze przemian termodyfuzyjnych. Do podobnych wniosków można dojść na podstawie wybranych

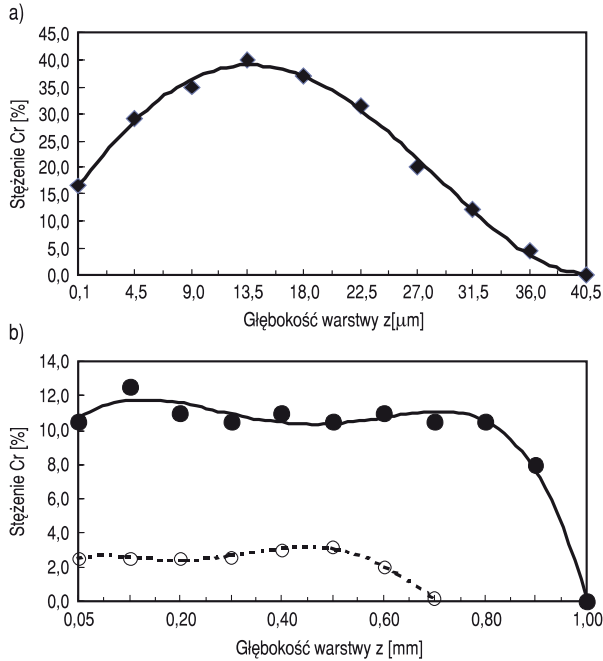
wyników z badań [12-14]. W badaniach tych rejestrowane zmiany stężenia pierwiastków stopowych w strefie oddziaływania cieplnego promieniowania laserowego autorom posłużyły głównie do interpretacji porównawczej podstawowych kierunków dyfuzji różnych składników stopowych. Wstępna analiza otrzymanych linii rozkładów stężeń sugerowała autorom jedynie, że transport masy w obrębie strefy wpływu ciepła zdominowany jest przez typowy proces dyfuzyjny. Badania innych autorów [15, 16], którzy podejmowali problem nasycania stali różnymi materiałami podczas nagrzewania laserowego, wskazują, że w warstwach dyfuzyjnych nie wystąpi gradient stężenia (rys. 1). Wstępne badania własne prowadzone na przykładzie chromu ujawniły jednak, że w pewnych warunkach prowadzenia procesu linie rozkładu stężenia chromu w warstwach przetopienia mogą posiadać maksima w głębi strefy przetopienia (rys. 2a i 2b).

Uzależnione to było głównie od czasu nagrzewania próbek wiązką laserową o znanym rozkładzie gęstości mocy. Przy skróconym czasie nagrzewania laserem powłoki galwanicznie osadzonego chromu zmiany w stężeniu chromu w warstwie wierzchniej są zdominowane przez termodyfuzję (rys. 2a). Im dłuższy był czas nagrzewania, tym większa była strefa wpływu cieplnego, a tym samym mniejszy gradient temperatury (rys. 2b). W próbach o wydłużonym czasie nagrzewania stężenie pierwiastka nasycającego było w przybliżeniu jednakowe na całej głębokości, a liniowe rozkłady stężenia były podobne do linii z badań autorów [12] (rys. 1). Skracanie czasu nagrzewania wpływało głównie na zmianę głębokości strefy dyfuzyjnej, a także na charakter rozkładu stężenia w tych warstwach. Wykazywały one wówczas maksymalne wartości stężenia analogiczne jak na rysunku 2a widoczne w głębi strefy [12].

Na podstawie powyższych badań oraz matematycznej analizy modelowego procesu termodyfuzyjnego, opracowanego przez autora [17] dla ciała półnieskończonego, zmiany w rozkładzie stężenia chromu w głębi warstwy dyfuzyjnej należy



Rys. 1. Rozkład stężenia chromu w warstwie dyfuzyjnej przy wydłużonym czasie nagrzewania wiązką laserową [12]



Rys. 2. Linie stężenia chromu w warstwie przetopienia stali przy skróconym (a) i przy wydłużonym (b) czasie nagrzewania wiązką lasera

wiązać z inicjowanym w tej warstwie gradientem temperatury, który decyduje o szybkości przemieszczania się frontu dyfuzyjnego. Fakt ten można już przeanalizować na podstawie równania rozkładu stężenia wyprowadzonego w pracy [11] dla modelu ciała półnieskończonego w postaci:

$$c(z,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp\left[-\frac{(z + D \cdot h \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right] + \frac{Q \cdot h}{2} \cdot \exp(-h \cdot z) \cdot \operatorname{erfc}\left[\frac{z - D \cdot h \cdot t}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right], \quad (1)$$

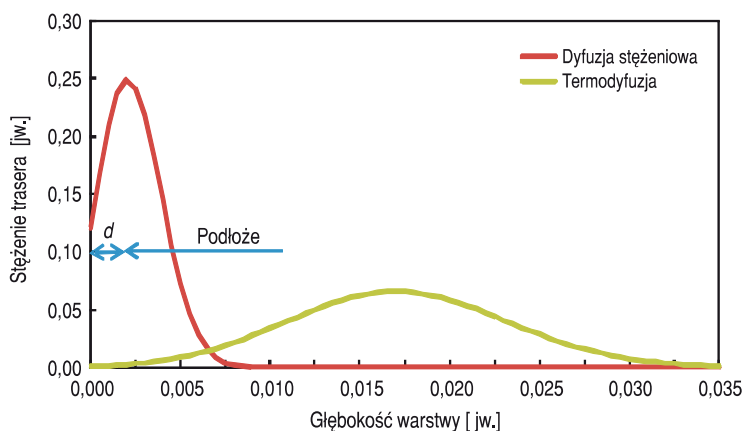
gdzie:  $Q = c_o \cdot d$ ,  $h = D_T \cdot \frac{dT/dz}{T \cdot D}$ ;

- $c_o$  — stężenie pierwiastka w źródle dyfuzyjnym;
- $d$  — grubość powłoki pierwiastka nasycającego;
- $D_T$  — współczynnik termodyfuzji;
- $D$  — współczynnik dyfuzji stężeniowej;
- $T$  — temperatura;

$t$  — czas;

$z$  — współrzędna głębokości warstwy.

Przykładowe porównanie rozkładów stężenia chromu dla modelowego układu dyfuzyjnego w przypadku termodyfuzji i dyfuzji stężeniowej, opisanych zgodnie z podaną zależnością, potwierdza dla tych samych czasów procesu istnienie wielokrotnie większych szybkości przemieszczania się frontu dyfuzyjnego w warstwie z gradientem temperatury, niż w przypadku typowej dyfuzji stężeniowej (rys. 3). Przykładowo, dla źródła pierwiastka nasycającego w postaci powłoki galwanicznej o grubości 0,01 mm, w przypadku występowania tylko dyfuzji stężeniowej ( $h = 0$ ) i czasie trwania procesu rzędu  $t = 0,01$  sekund, ilość pierwiastka, który uczestniczy w transporcie, nie przekracza 24% zastosowanej masy źródła. Przy tych samych warunkach nagrzewania, dla grubości powłoki rzędu 0,02 mm wartość ta nie przekracza nawet 2% całkowitej masy. Natomiast w analogicznych warunkach nagrzewania, ale przy istnieniu gradientu temperatury rzędu  $1,5 \cdot 10^4$  deg/cm (charakterystycznego dla warstw nagrzewanych przy wykorzystaniu promieniowania laserowego o gęstości energii w wiązce laserowej  $q = 1,6 \cdot 10^4$  W/cm<sup>2</sup>), w tym samym czasie w transporcie masy uczestniczy już cała powłoka źródła pierwiastka nasycającego, zarówno o grubości 0,01 mm jak i 0,02 mm.



Rys. 3. Przykładowe rozkłady stężenia chromu w przypadku dyfuzji stężeniowej i termodyfuzji dla analogicznego czasu trwania procesu [14]

Wnioski płynące z przedstawionej analizy poddano weryfikacji dla modelu ciała o skończonych wymiarach i podlegającego rzeczywistym warunkom laserowego procesu nagrzewania oraz uwzględniono specyfikę przyjętego układu dyfuzyjnego, to jest stanu ciekłego materiału nasycającego i nasycanego.

W tej części opracowania główną uwagę skoncentrowano na teoretycznym aspekcie problemu, to jest na analitycznej ocenie procesu termodyfuzji. Jako

podstawowe składniki przyjętego układu dyfuzyjnego wykorzystano żelazo oraz chrom osadzony galwanicznie na odpowiednio przygotowane podłoże, którym było żelazo armco. Inicjatorem procesu było promieniowanie emitowane z lasera CO<sub>2</sub> o mocy 800 W, które oddziaływało bezpośrednio na powłokę chromu. W przyjętym modelu dyfuzyjnym wypadkowy strumień masy można wyrazić jako sumę oddziaływań niesprzężonych, pochodzących od wymuszeń termodynamicznych.

Dla znanego binarnego układu dyfuzyjnego utworzenie jednego z dwóch stanów granicznych możemy przewidywać na podstawie równania opisującego aktywność pierwiastka nasycającego w strefie przemian dyfuzyjnych, zaproponowanego przez A. Krupkowskiego [18] na podstawie rozwiązania graficznego równania Gibbsa-Duhema:

$$\ln(a) = \omega(T) \cdot \left[ N^m - \frac{m}{m-1} \cdot N^{(m-1)} + \frac{1}{m-1} + \ln(N) \right], \quad (2)$$

gdzie:  $\omega(T) = \frac{x}{T} + y$ ;

$T$  — temperatura w danym punkcie układu;

$\omega(T)$  — funkcja temperatury;

$x, y$  — stałe zależne od rodzaju materiału pierwiastka nasycającego i matrycy dyfuzyjnej;

$T$  — temperatura w danym punkcie układu;

$N$  — molowe stężenie pierwiastka dyfuzyjnego w roztworze;

$m$  — wykładnik potęgowy aproksymacji graficznej rozwiązania równania Gibbsa-Duhema, zaproponowany przez autora w pracy [18].

Jak wiadomo, osiągnięcie przez układ dyfuzyjny stanu równowagi termodynamicznej związane jest z wyrównaniem wartości współczynnika aktywności pierwiastka dyfuzyjnego we wszystkich punktach analizowanego obszaru. Dlatego rozkład stężenia pierwiastka dyfuzyjnego w granicznej równowadze termodynamicznej można opisać równaniem w postaci:

$$N_o = y_o \cdot \exp\left(\frac{x \cdot N_1}{T}\right); \quad y_o = \exp(-y \cdot N_1), \quad (3)$$

gdzie:  $N_1 = N^m - \frac{m}{m-1} \cdot N \cdot (m-1) + \frac{1}{m-1}$ ;

$N_o$  — molowe stężenie pierwiastka dyfundującego w stanie równowagi granicznej;

$N$  — molowe stężenie pierwiastka dyfundującego w pośrednich stanach równowagowych.



Analiza tego równania w połączeniu z oceną stężenia pierwiastka dyfundującego  $N_o = f(N)$  wskazuje, że rozkład stężenia w pośrednich stanach równowagowych będzie posiadał wartość maksymalną przemieszczającą się w czasie w kierunku ujemnego gradientu temperatury w przypadku, gdy parametr  $x$  w funkcji temperatury aktywności dyfuzyjnej  $\omega(T)$  pierwiastka będzie przyjmował wartości ujemne ( $x < 0$ ) [18]. Jest to zasadniczy warunek współdziałania strumienia dyfuzji stężeniowej i termicznej w polu pokrywających się gradientów temperatury i stężenia. W przypadku przekroczenia stanu równowagi, gradient stężenia będzie hamował przepływ masy o charakterze termodyfuzyjnym, tak jak gradient temperatury hamuje przepływ masy w procesie dyfuzji stężeniowej, gdy parametr  $x > 0$ . Warunek ten jest podstawowym elementem w prawidłowej ocenie układu dyfuzyjnego, w którym zamierzamy obserwować efekty termodyfuzyjnego transportu masy. Współdziałanie dyfuzji stężeniowej i termicznej w rozpatrywanym polu temperatury (powierzchniowe nagrzewanie laserowe) obserwować możemy w następujących przykładowych układach: chromu w żelazie [18, 19], miedzi w niklu [19], węgla w żelazie [18, 19], węgla w stopie Fe-Cr itp. W warunkach rzeczywistych, w przyjętym do badań weryfikacyjnym układzie dyfuzyjnym, procesy będą więc zachodzić w ściśle określonych kierunkach wytworzonego pola temperatury. Badania eksperymentalne [8, 11] wskazują, że szczególnie silnie zdynamizowany transport masy wystąpi w obrębie obszaru istnienia stanu ciekłego materiału zarówno powłoki jak i podłoża. Jest on podstawowym źródłem informacji w badaniach eksperymentalnych, w których ze względu na zastosowany uproszczony model stanu rzeczywistego poddano analizie głównie liniowe rozkłady stężenia chromu, ujawnione po procesie nagrzewania warstw dyfuzyjnych wzdłuż punktów o maksymalnych wartościach temperatury.

W celu pełniejszego poznania zjawisk dyfuzyjnych zachodzących w polu temperatury niezbędne stało się poznanie analitycznej formy linii rozkładu stężenia pierwiastka nasycającego w stanach pośredniej, a zarazem względnej — „zamrożonej” równowagi termodynamicznej. Skorelowany charakter przepływu termicznego i stężeniowego masy w zamkniętym układzie dyfuzyjnym pozwala wprowadzić do opisu analitycznego parametr określający zmianę maksymalnego rozdziału składników roztworu możliwego do osiągnięcia na drodze termodyfuzji, a opisywanego współczynnikiem Soreta [10].

W takim przypadku równanie opisujące wypadkowy strumień masy w badanym układzie można przedstawić w następującej postaci:

$$J = -D(T) \cdot [(\nabla c) + s(T) \cdot c \cdot (\nabla T)], \quad s(T) = -\frac{\text{grad}(c)}{c \cdot \text{grad}(T)} \approx \frac{D_T}{D_{J=0}}, \quad (4)$$

gdzie:  $s(T)$  — współczynnik Soreta;  
 $D_T$  — współczynnik termodyfuzji;

$D_{f=0}$  — współczynnik dyfuzji stężeniowej w stanie równowagi termicznej;  
 $c$  — stężenie pierwiastka dyfundującego;  
 $T$  — temperatura.

W równaniu tym, dla wąskiego zakresu temperatur ( $T_{t\text{Fe}} < T < T_{p\text{Cr}}$ ), można przyjąć następujące dodatkowe założenia upraszczające:

$$\{D(T) \approx D; \quad s(T) \approx s; \quad dT \approx g\} \Rightarrow \text{const.}, \quad (5)$$

gdzie:  $T_{t\text{Fe}}$  — temperatura topnienia materiału podłoża (w tym przypadku Fe);  
 $T_{p\text{Cr}}$  — temperatura parowania pierwiastka nasycającego (Cr);  
 $g$  — stały gradient temperatury.

Założenia te umożliwiły rozwiązanie analityczne prezentowanego zagadnienia transportu masy w strefie przetopienia podłoża na linii najwyższych temperatur pola [10]:

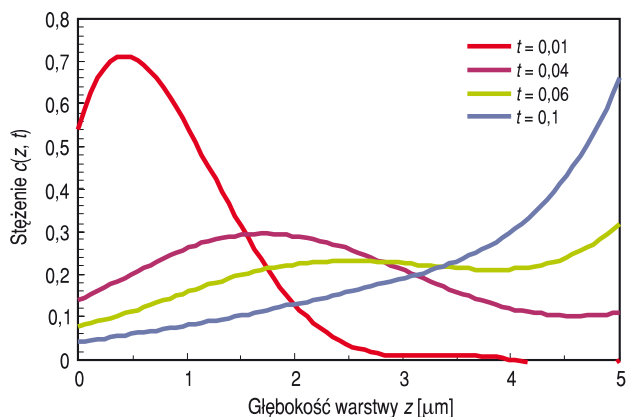
$$c(z,t) = \frac{Q \cdot h \cdot \exp(-h \cdot z)}{\exp(-h \cdot L) - 1} + \frac{Q \cdot \exp\left(-\frac{h \cdot z}{2}\right)}{L} \cdot B,$$

$$B = \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{8 \cdot (a_n)^2}{4 \cdot (a_n)^2 + h^2} \cdot \exp\left[-\left((a_n)^2 + \frac{h^2}{4}\right) \cdot D \cdot (t + t_o)\right] \cdot \left[ \cos((a_n) \cdot z) - \frac{h}{2 \cdot (a_n)} \cdot \sin((a_n) \cdot z) \right] \right\}, \quad (6)$$

$$Q = c_o \cdot d; \quad h = s \cdot g; \quad a_n = \frac{n \cdot \pi}{l}; \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

gdzie:  $t_o$  — czas obserwacji procesu dyfuzyjnego w modelu ciała półnieskończonego;  
 $t$  — czas trwania procesu dyfuzyjnego w modelu ciała ograniczonego;  
 $l$  — głębokość przetopienia na linii maksymalnych temperatur pola;  
 $c_o$  — stężenie pierwiastka nasycającego w ograniczonym źródle dyfuzyjnym o grubości  $d$ ;  
 $z$  — współrzędna głębokości w zakresie  $0 < z < l$ .

Przykładowe rozkłady stężenia pierwiastka dyfundującego z powłoki galwanicznej utworzonej na podłożu żelaza wyznaczone na podstawie równania (6) przedstawiono na rysunku 4.

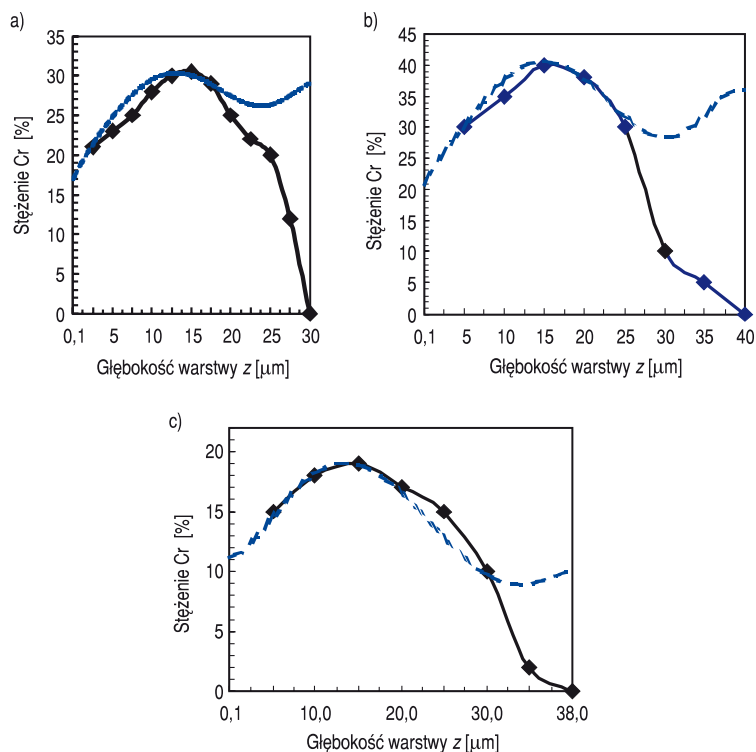


Rys. 4. Rozkłady stężenia chromu dyfundującego z powłoki galwanicznej utworzonej na podłożu żelaza dla różnych czasów trwania procesu wyznaczone na podstawie równania (6). Oznaczenie:  $t$  — czas procesu [s]

Należy jednak zaznaczyć, że rozkłady stężenia pierwiastka nasycającego, opisane zgodnie z daną zależnością, odwzorowują dokładny opis w przypadku, gdy czas  $t$  realizacji procesu dyfuzyjnego w quasi-ustalonych warunkach cieplnych jest dłuższy od czasu granicznego  $t_o$  dla danej głębokości strefy przemian dyfuzyjnych. Czas  $t_o$ , rozumiany jest tu jako czas rozpuszczania źródła pierwiastka nasycającego dla modelu ciała półnieskończonego i można go wyznaczyć z zależności:

$$t_o = \frac{4}{D \cdot h^2} \cdot \ln \left\{ \frac{4}{d \cdot h} \cdot \left[ \exp \left( \frac{h \cdot d}{2} \right) - 1 \right] + \exp \left[ \frac{h \cdot d}{2} \right] \right\}. \quad (7)$$

W sensie modelowym jest to czas do chwili, w której transport masy zachodzić będzie w warunkach ciała półnieskończonego. W badaniach weryfikacyjnych przedstawionego równania dyfuzji (6) eksperyment prowadzono w taki sposób, aby czas naświetlania laserem stali z powłoką galwaniczną był dłuższy od czasu granicznego, ale zarazem krótszy od czasu, w którym gradient temperatury w strefie przetopienia osiągnie wartości nieistotne z punktu widzenia strumienia termodyfuzyjnego [13]. Analizie podlegały rozkłady stężenia chromu w żelazie, utworzone w warunkach eksperymentu oraz wyznaczone analitycznie dla przykładowych grubości powłok galwanicznych i analogicznych warunków nagrzewania (rys. 5). Jak wynika z tych badań, rozbieżności w ocenie występują poza obszarem wartości maksymalnej stężenia Cr, a więc przy powierzchni i na granicy strefy przetopienia. Przy powierzchni efekt ten jest minimalny. Natomiast przy granicy obszaru przetopienia jest silnie zróżnicowany przez zmieniające się warunki procesu dyfuzyjnego, tj. między innymi krótszy czas istnienia w tym obszarze stanu ciekłego materiału podłoża. Zgodność w rozkładzie stężenia utworzonego w eksperymencie i wyznaczonego na drodze



Rys. 5. Rzeczywiste rozkłady stężenia chromu w żelazie armco (linia ciągła) i wyznaczone na podstawie równania (6) (niebieska linia kreskowa) dla różnych grubości powłok chromu: a)  $d = 7 \mu\text{m}$ , b)  $d = 10 \mu\text{m}$ , c)  $d = 15 \mu\text{m}$

analizycznej potwierdza, że analizowany proces nasycania warstwy dyfuzyjnej posiada ukierunkowany, zdynamizowany charakter transportu masy wzdłuż linii najwyższych wartości gradientów temperatury w strefie przetopienia materiału podłoża.

Proces ten zachodzi według mechanizmu termodyfuzyjnego. W próbach, w których nie ujawniono efektu powierzchniowego parowania materiału próbki, mechanizm ten był podstawowym mechanizmem transportu masy. Prowadzi on do utworzenia warstw dyfuzyjnych o odmiennym rozkładzie stężenia w stosunku do procesu nasycania w stałej temperaturze. Kierunkowy charakter zdynamizowanego transportu masy może oddziaływać jednocześnie na przemiany strukturalne w warstwach. Przy znacznych prędkościach chłodzenia [9] często ujawnia się to w postaci efektu zamrożenia strukturalnego (zależnie od składu chemicznego strefy dyfuzyjnej), bądź w postaci różnego typu defektów struktury, charakterystycznych dla warstw obciążonych silnymi naprężeniami własnymi.

Przedstawiona w pracy postać rozwiązania brzegowego, opisującego wypadkowy strumień masy w ograniczonym obszarze dyfuzyjnym, rozszerza pod względem instrumentalnym analizę zjawisk zachodzących w warunkach tworzonych przy

laserowej inicjacji cieplnej. Umożliwia także podjęcie próby wyjaśnienia pewnych aspektów zjawiska tworzenia trwałych struktur w głębi warstw dyfuzyjnych, w których ograniczona rozpuszczalność elementów z danego układu równowagi może prowadzić do wydzielenia nietrwałych w danej temperaturze. Jednocześnie dzięki zdefiniowaniu warunku określającego stan współdziałania składowej dyfuzji stężeniowej w złożonym transporcie termodyfuzyjnym, możliwe stało się projektowanie warstw dyfuzyjnych o zamierzonej strukturze, głębokości występowania wymaganych wydzieleni fazowych oraz o znanym stopniu deformacji i wielkości naprężeń własnych w tych warstwach.

### 3. Podsumowanie

W przedstawianej pracy podjęto próbę wyjaśnienia mechanizmu tworzenia trwałych struktur w głębi warstw dyfuzyjnych przy domieszkowaniu stali kadmowej S235JR i S355J2 chromem, stosując zmodyfikowaną metodę zgrzewania tarcowego FSP. Jako modelowego aktywatora termodynamicznych zjawisk zachodzących podczas tego procesu użyto wiązki promieniowania laserowego. W procesie tworzenia cienkich warstw antykorozyjnych metodą FSP uwagę skoncentrowano na analitycznej ocenie termodyfuzji, jako podstawowego zjawiska odpowiedzialnego za transport masy w mikroobszarach o znacznym gradiencie temperatury. Przedstawiono teoretyczne i doświadczalne rozkłady stężenia chromu w warstwie dyfuzyjnej, dyfundującego z powłoki galwanicznej, utworzonej na podłożu stalowym. Dzięki zdefiniowaniu warunków współdziałania składowej dyfuzji stężeniowej w złożonym, termodyfuzyjnym transporcie masy możliwe jest projektowanie warstw dyfuzyjnych o zamierzonej strukturze i głębokości.

Artykuł wpłynął do redakcji 6.05.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w październiku 2011 r.

#### LITERATURA

- [1] J. KUSIŃSKI, *Lasery i ich zastosowanie w inżynierii materiałowej*, Wyd. Naukowe „Akapit”, Kraków, 2000.
- [2] A. WOLDAN, J. KUSIŃSKI, E. TASAŁ, S. KĄC, *Wpływ laserowego stopowania stali węglowej chromem na strukturę i własności warstwy wierzchniej*, *Inżynieria Materiałowa*, 6, 2000, 478-481.
- [3] A. DUDEK, Z. NITKIEWICZ, *Analiza pęknięcia zmęczeniowego stali stopowanej węglikiem chromu*, *Inżynieria Materiałowa*, 5, 2002, 520-522.
- [4] T. WIERZCHOŃ, I. ULBIN-POKORSKA, K. SIKORSKI, *Corrosion resistance of chromium nitride and oxynitride layers produced under glow discharge conditions*, *Surface and Coatings Technology*, 2000, 130, 274-279.
- [5] T. WIERZCHOŃ, I. ULBIN-POKORSKA, K. SIKORSKI, J. TROJANOWSKI, *Properties of multicomponent surface layers produced on steels by modified plasma nitriding processes*, *J. Vacuum*, 53, 1999, 473-479.

- [6] M. TACIKOWSKI, I. ULBIN-POKORSKA, T. WIERZCHOŃ, *Microstructure of the composite oxynitrided chromium layers produced on steel by a duplex method*, Surface and Coatings Technology, 201, 2006, 2776-2781.
- [7] E. ŁUNARSKA, K. NIKIFOROW, T. WIERZCHOŃ, I. ULBIN-POKORSKA, *Effect of plasma nitriding on hydrogen behavior in electroplated chromium coating*, Surface and Coating Technology, 145, 2001, 139-145.
- [8] A. MOSZCZYŃSKI, A. GÓRKA, *Gradient stężenia chromu w chromowanej dyfuzyjnie stali nagrzewanej promieniami laserowymi*, Mat. Konf., Zeszyt Nr 1, Problemy nowoczesnej obróbki cieplno-chemicznej, Warszawa, 1984.
- [9] *Lazerna i elektronno-luczeva obrabotka materialov*, red. Rykali N.N., Maszynostrojnie, Moskwa, 1985.
- [10] A. GÓRKA, *Model tworzenia warstwy dyfuzyjnej Fe-Cr przy nagrzewaniu wiązką laserową żelaza z powłoką chromu galwanicznego*, praca doktorska, WAT, 1986.
- [11] A. GÓRKA, *Laserowe nasycanie dyfuzyjne żelaza węglem i chromem*, Biul. WAT, 42, 9, 1993.
- [12] M.A. KRIŠTAL, *Struktura i svojstva splavov, obrabotany izučenem lasera*, Metallurgia, 192, 1973.
- [13] A.N. KOKORA, *Poverhnostnoje uprocznienie detalej iz serogo cuguna izučeniem lasera nepreryvnogo dejstvja*, Fizika i schyma obrabotok materialov, 3, 1977.
- [14] J.F. READY, *Effects of High-Power Laser Radiation*, Academic Press, New York-London, 1971.
- [15] F.D. SEAMAN, D.S. GUANAMUTHU, *Using the Industrial Laser to Surface Harden and Alloy*, Metal Progress, 3, 1975.
- [16] M. YESSIK, D. SCHMATZ, *Laser processing at Ford*, Metal Progress, 5, 1976.
- [17] M.J. BUDA, *Badania wpływu gradientu temperatury na migrację składników układu w stanie stałym*, Biul. WAT, 29, 1, 1980.
- [18] A. KRUPKOWSKI, *Podstawowe zagadnienia teorii procesów metalurgicznych*, Wydawnictwo Śląsk, 1979.
- [19] P. BENESCH, J. JANOWSKI, K. MAMRO, *Metalurgia żelaza. Podstawy fizykochemiczne procesów*, Wydawnictwo Śląsk, 1979.

A. GÓRKA, D. KOCAŃDA

### Selected problems of the S235JR and S355JR steels enriching with chromium using a CO<sub>2</sub> continuous wave laser

**Abstract.** The paper deals with the problem of the S235JR and S355J2 hull steels enriching with chromium in order to improve their corrosive resistance against sea water. The attempts were undertaken to explain the mechanism of formation of durable layers inside the diffusion zone while the steel alloying process is providing. In the research to model the process of surface layer steel modification by means of modified friction stir processing (FSP), a continuous wave CO<sub>2</sub> laser beam was served as a model activator of thermodynamical phenomena appearing there. Mainly, diffusive mass transport was considered in the work as it being the original and basic phenomenon affected in the phase transformations. The theoretical and experimental concentration distributions of chromium inside the diffusive layers being diffused from galvanic coating of steel matrix were performed in the paper for short and long laser exposition time. Thanks determining in the work the conditions for collaboration of the concentration diffusion component as well the complex thermodiffusive mass transport, it is possible to design the structure and the thickness of diffusive layers in the matrix.

**Keywords:** enriching of hull steel with chromium, modified friction stir processing (FSP), laser activation of thermal processes, thermodiffusion, concentration diffusion