

**ZESZYTY NAUKOWE NR 1(73)
AKADEMII MORSKIEJ
W SZCZECINIE**

EXPLO-SHIP 2004

Aleksy Patejuk, Jerzy Robert Sobiecki

**Podwyższenie wybranych właściwości użytkowych
martenzytycznej stali zaworowej
metodą azotowania jarzeniowego**

Słowa kluczowe: azotowanie jarzeniowe, stal martenzytyczna H9S2, odporność na zużycie przez tarcie, badania skaningowe, badania odporności korozyjnej

Przedstawiono wyniki badań mikrostruktury i właściwości użytkowych stali martenzytycznej H9S2 poddanej procesom azotowania jarzeniowego. Zbadano wpływ temperatury procesu oraz składu chemicznego mieszaniny gazowej na mikrotwardość, odporność korozyjną, żaroodporność oraz odporność na zużycie przez tarcie. Stwierdzono, że zastosowanie procesu azotowania jarzeniowego podwyższa mikrotwardość badanej stali, znacznie zwiększając jej odporność na zużycie przez tarcie.

**Increase of Selected Properties of Martensitic Valve Steel
by the Plasma Nitriding Method**

Key words: plasma nitriding, martensitic steel H9S2, wear resistance, SEM investigation, corrosion resistance investigation

This research focused on the examination of the microstructure and useful properties of martensitic steel H9S2 subjected to plasma nitriding processes. The influence of process parameters such as the temperature and gas composition on micro-hardness, corrosion and wear was investigated. The application of plasma nitriding processes significantly increases the micro-hardness and wear resistance.

Wstęp

Prowadzone wieloletnie badania nad optymalizacją właściwości eksploatacyjnych tradycyjnych materiałów konwencjonalnych, pozwoliły w znacznej mierze określić graniczne możliwości zastosowań użytkowych tych materiałów [1, 2]. Jednak problem na tym się nie kończy, gdyż rozwijający się przemysł nadal oczekuje na materiały o coraz to lepszych właściwościach.

Faktem jest, że w ostatnich latach obserwuje się coraz szersze wykorzystanie do ulepszania istniejących materiałów konstrukcyjnych metody inżynierii powierzchni. Wśród tych metod szczególne znaczenie zajmuje proces azotowania w zastosowaniu do zwiększenia właściwości użytkowych elementów wykonanych ze stali martenzytycznych. Stwierdzono [3] między innymi, że w wyniku azotowania gazowego podwyższa się o około 45% wytrzymałość zmęczeniową stali N18K9M5TPr. Wytrzymałość ta jednak nie zależy od temperatury azotowania (w zakresie temperatur 450 – 470°C) przy badaniach w czasie 10 – 20 h. Nie zaobserwowano także wpływu grubości, twardości warstwy naazotowanej oraz wartości naprężeń własnych na tę wytrzymałość w badanych zakresach temperatur i czasów. Zaobserwowano natomiast zdecydowane pogorszenie się odporności na korozję naprężeniową po azotowaniu w temperaturze powyżej 470°C.

Podobnie zachowuje się spiekana stal AISI 410 o składzie chemicznym (0,02 C, 12 Cr, 0,2 Mn, 0,8 Si) poddana azotowaniu w warunkach wyładowania jarzeniowego w temperaturze 500°C w czasie 4 i 6 godzin [4]. W tym przypadku badania dyfrakcyjne wykazały w warstwie naazotowanej obecność faz takich jak: Fe₄N, Fe₂₋₃N oraz CrN. Grubość warstwy dyfuzyjnej po 8 godzinach procesu wyniosła 110 μm, zaś mikrotwardość 1250 HK0,025. Stal taką poddano także azotowaniu plazmowemu w temperaturze 590°C w nadmiarze wodoru [5]. Jednocześnie odnotowano znaczny wzrost twardości do wartości około 850 HV1. Zwiększenie czasu azotowania z 8 do 24 godzin spowodowało zwiększenie grubości warstwy z 110 μm do 180 μm. Podobną stal AISI 420 o składzie chemicznym (0,15 C, 1 Mn, 1 Si, 13 Cr) azotowano w warunkach wyładowania jarzeniowego generowanym prądem pulsacyjnym o częstotliwości 10 kHz w temperaturze 530°C przez 20 h [6]. Grubość warstwy naazotowanej wyniosła 60 μm zaś mikrotwardość 1300 HV0,01.

1. Metodyka badań

Badania eksperymentalne przeprowadzono na stali H9S2 o składzie chemicznym (0,35 – 0,45 C, 0,7 Mn, 2 – 3 Si, 8 – 10 Cr 0,6 Ni, reszta Fe). Warstwy azotowane otrzymywano w warunkach azotowania jarzeniowego w atmosferze

azotu i wodoru w temperaturze od 450 do 650°C. Stosowano różne składy mieszaniny gazowej, które zawierały założony stosunek azotu do wodoru. Czas trwania procesu wynosił 3 i 6 h. Parametry procesów zostały przedstawione w tabeli 1. Ostatnie trzy procesy realizowano z udziałem rozpylania katodowego.

Tabela 1

Parametry procesów azotowania jarzeniowego stali martenzytycznej
The process parameters of plasma nitriding of martensitic steel

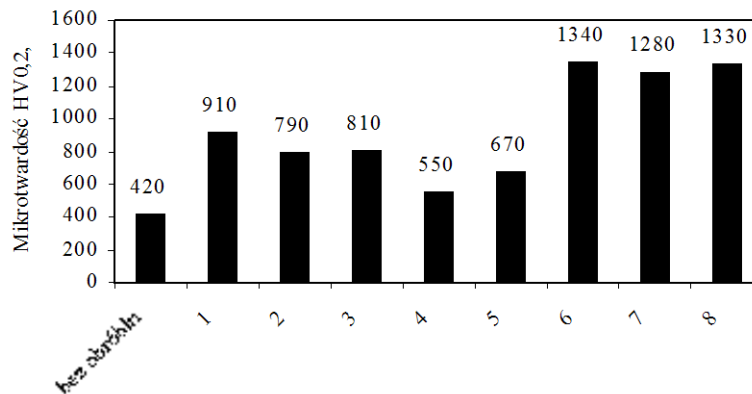
Nr procesu	Temperatura °C	N ₂ : H ₂	Czas, godz.
1	450	1:2	6
2	520	1:2	6
3	570	1:2	3
4	620	1:2	3
5	650	1:2	3
6	550	1:1	3
7	550	2:1	3
8	550	1:4	3

Badania metalograficzne przeprowadzono poddając przygotowane zglądy metalograficzne trawieniu odczynnikami na bazie roztworu wodnego HNO₃ i HF, a następnie obserwowano na mikroskopie metalograficznym Neophot 2. Pomiarzy mikrotwardości otrzymanych warstw naazotowanych wykonano na tym samym mikroskopie z przystawką Hannemana. Badania składu fazowego określono z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego Philips PW 1830 z użyciem lampy CoK_α. Badania odporności na zużycie przez tarcie zrealizowano metodą „trzy wałeczki + stożek”, przy obciążeniu 200 MPa [7]. Badania skaninowe oraz składu chemicznego przeprowadzono z użyciem mikroskopu skaninowego HITACHI S-3500N z przystawką EDS.

2. Wyniki badań

Wyniki badań mikrotwardości powierzchniowej azotowanej stali martenzytycznej w porównaniu do nieobrobionego podłoża, ujawniły, że azotowanie jarzeniowe znacznie podwyższa mikrotwardość badanej stali (rys. 1). Równocześnie stwierdzono, że zastosowanie temperatury procesu powyżej 600°C nie sprzyja wzrostowi mikrotwardości. Warto natomiast zauważyć, że najkorzystniejszy efekt osiągnięto stosując zjawisko rozpylania katodowego podczas

nagrzewania wsadu. Mikrotwardość po takim procesie jest najwyższa oraz co warto podkreślić – praktycznie nie zależy od składu atmosfery gazowej. Wnikliwa analiza mechanizmu procesu azotowania jarzeniowego na tym etapie wskazuje, że takie zachowanie się jest efektem rozbicia cienkiej pasywnej warstewki powierzchniowej tlenku chromu obecnej na stalach (zawierającej chrom), co znacznie aktywuje dyfuzję azotu.



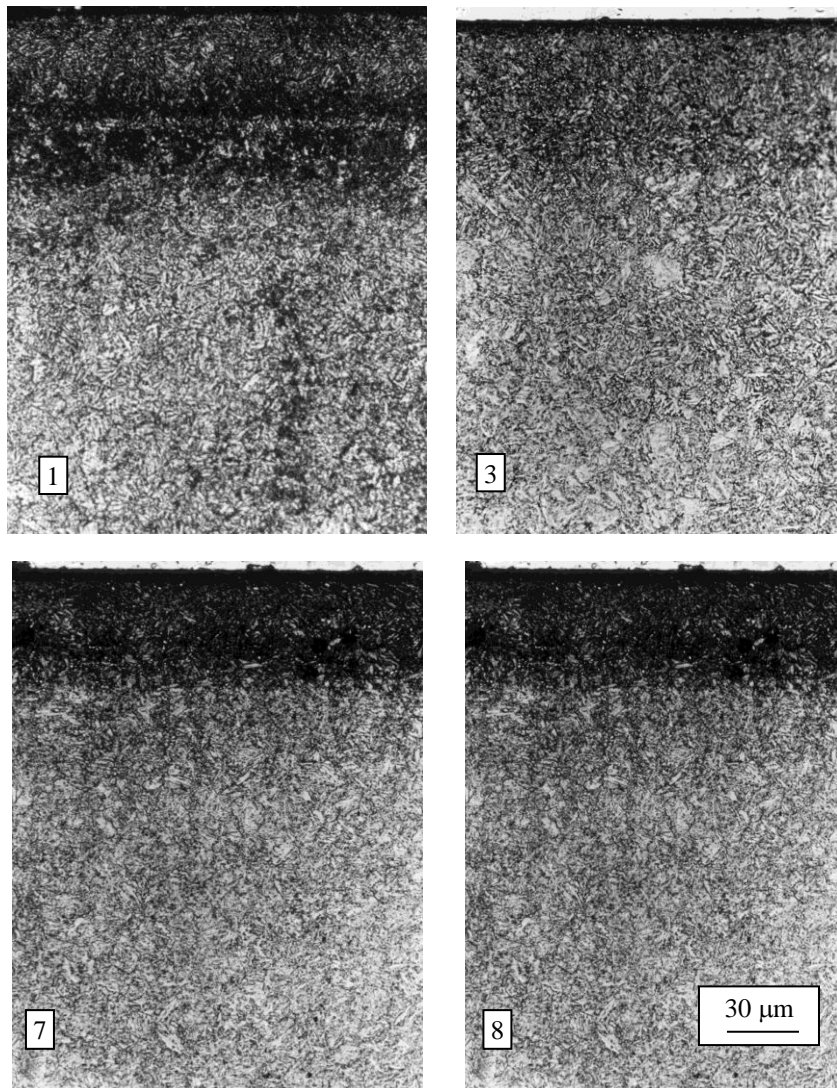
Rys. 1. Wyniki badań mikrotwardości powierzchniowej azotowanej jarzeniowo stali martenzytycznej

Fig. 1. The results of microhardness measurement of plasma nitrided martensitic steel

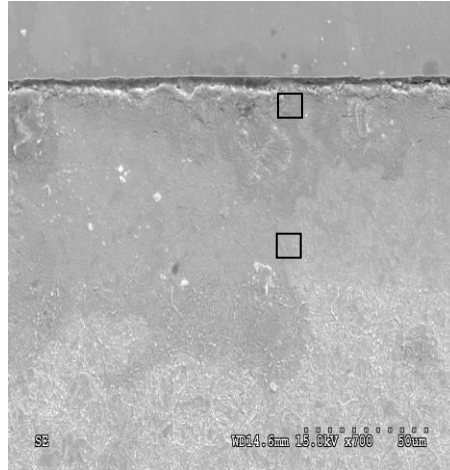
Analizując mikrostruktury azotowanej warstwy wierzchniej badanych próbek, należy stwierdzić, że zarówno temperatura jak i czas procesu wpływa na grubość dyfuzyjnej warstwy azotowanej. Na zdjęciach z procesów 1 i 3 (rys. 2) można zauważyć, że grubość warstwy otrzymanej w wyniku tych obróbek jest praktycznie jednakowa. Tak więc stosując czas 6 godzin i temperaturę 450°C otrzymujemy warstwę tej samej grubości rzędu 80 μm, co podczas obróbki trwającej trzy godziny w temperaturze 570°C. Kolejne zdjęcia z procesów 7 i 8 (rys. 2) dowodzą, że skład gazu roboczego nie wpływa istotnie na grubość uzyskiwanej warstwy naazotowanej.

Przeprowadzone badania składu chemicznego warstwy naazotowanej z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego (rys. 3), pozwoliły na oszacowanie prawdopodobnego składu fazowego poszczególnych stref badanych warstw wierzchnich. Stwierdzono, że tuż przy powierzchni występuje strefa związków zawierająca azotki żelaza Fe_4N oraz $Fe_{2-3}N$. Związki te dodatkowo zostały zidentyfikowane metodą analizy dyfrakcyjnej. Należy także zwrócić uwagę na różnicę w składzie chemicznym warstwy tuż pod powierzchnią oraz w głębi

warstwy dyfuzyjnej. Skład chemiczny warstwy naazotowanej (w procentach atomowych) tuż pod powierzchnią był następujący: N 5,04%, Si 5,69%, Cr 12,45%, Fe 76,82%, zaś głębiej: N 2,49%, Si 4,61%, Cr 10,15%, Fe 82,75%. Natomiast w miarę oddalania się od powierzchni, zawartość azotu maleje, przy czym jej skład chemiczny zbliża się do składu chemicznego wyjściowej stali (maleje również zawartość chromu i krzemu).



Rys. 2. Mikrostruktury warstw azotowanych (na fotografiach są podane numery procesów)
Fig. 2. Microstructures of the nitrided layers (numbers of processes are given on photos)



Rys. 3. Obszar badania skaningowego przekroju warstwy azotowanej wraz z zaznaczonymi miejscami badania składu chemicznego (proces 7)

Fig. 3. The result of scanning investigation of cross-section of the nitrided layer with marked places of chemical composition investigation (process 7)

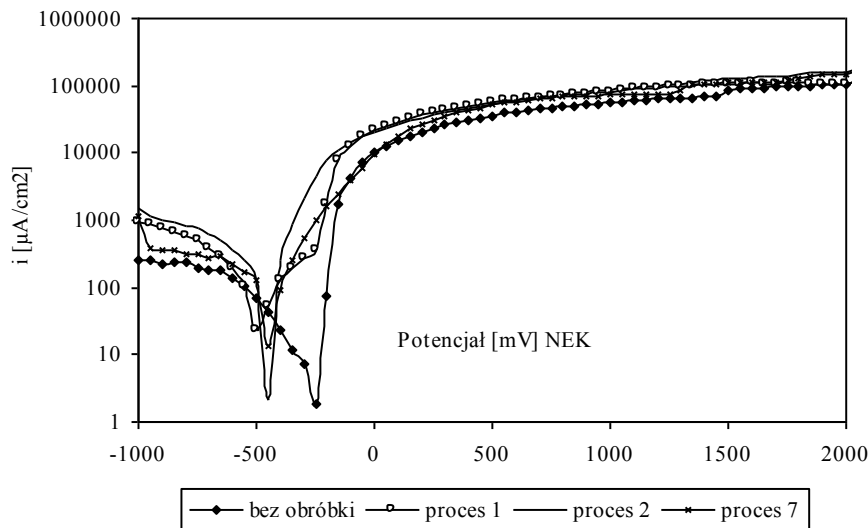
W kolejnym etapie badań wykonano testy odporności korozyjnej stali z ukonstytuowanymi warstwami wierzchnimi. Wyniki badań (rys. 4) przedstawiają krzywe odporności korozyjnej stali martenzytycznej z warstwami azotowanymi w porównaniu do stanu bez warstwy.

Z analizy przeprowadzonych badań wynika, że azotowanie jarzeniowe nieznacznie polepsza odporność korozyjną badanej stali. Świadczy o tym fakt przesunięcia potencjału korozyjnego od wartości -250 mV do wartości -500 mV, niezależnie od rodzaju stosowanej obróbki. Należy też stwierdzić, że nieznacznemu podwyższeniu uległy niestety wartości prądu korozyjnego w porównaniu do podłoża wyjściowego. Analizując dokładnie wykres (rys. 4) można wywnioskować, że najlepszą odpornością korozyjną charakteryzuje się warstwa wytworzona w procesie 2 ($T = 520^{\circ}\text{C}$).

Badania żaroodporności próbek stali H9S2 (w stanie wejściowym i po wybranych procesach azotowania jarzeniowego) przeprowadzono w temperaturze 700°C i 900°C w atmosferze powietrza, w czasie 300 godzin. W trakcie eksperymentu próbki były wyjmowane po założonych czasach i rejestrowano zmiany ich masy. Po wyjęciu próbek z pieca analizowano również metodą jakościową przyczepność powłok tlenkowych – stosując do ich usuwania szczotkowanie i mycie w myjce ultradźwiękowej. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 5.

Wyniki badań żaroodporności potwierdziły pełną przydatność procesu azotowania jarzeniowego z rozpylaniem (proces 6, 7 i 8). Jednak próbki wykonywane w procesach realizowanych sposobem tradycyjnym, charakteryzują się

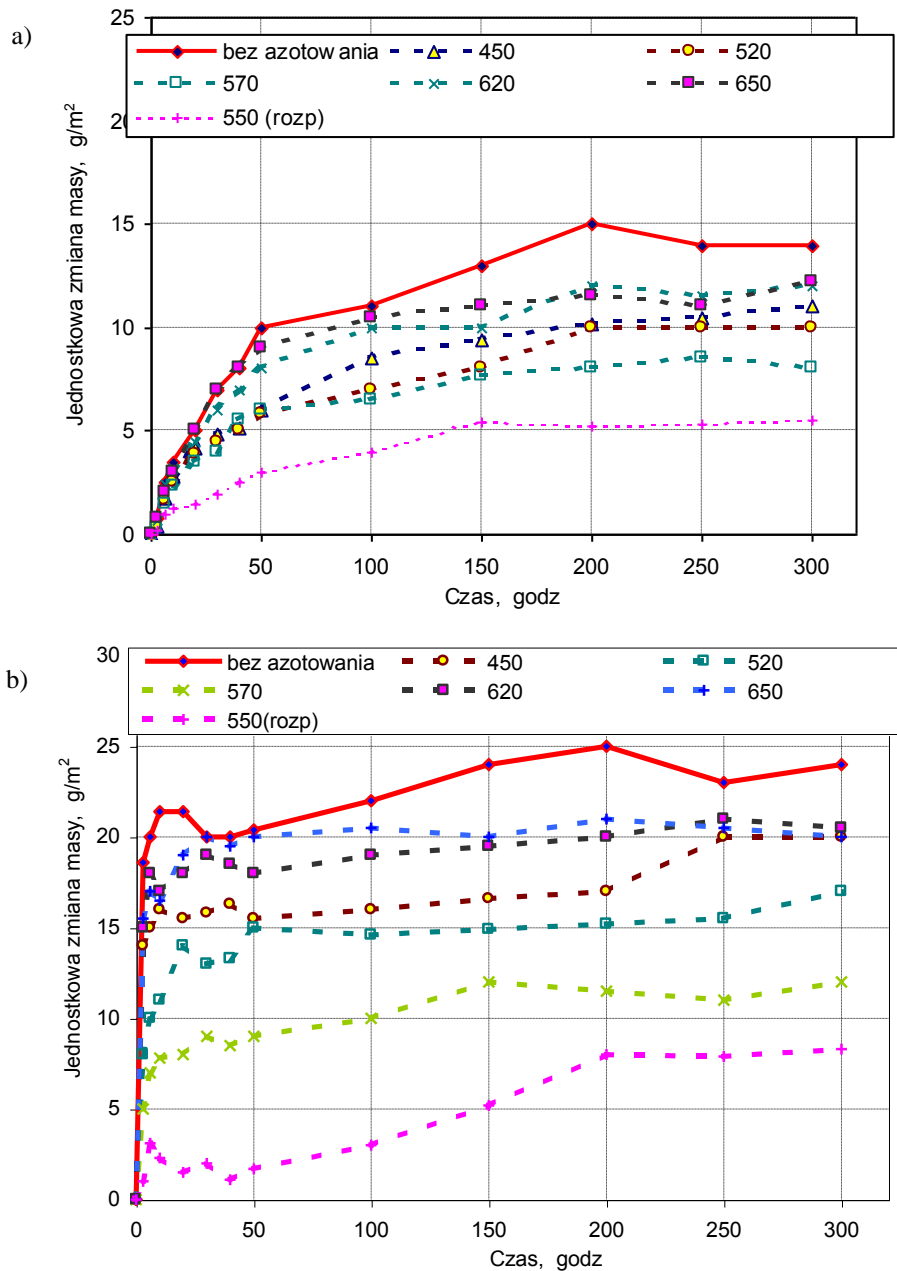
nieznacznie gorszą żaroodpornością (w stosunku do poprzednich), ale nieznacznie lepszymi w stosunku do próbek bez warstwy naazotowanej.



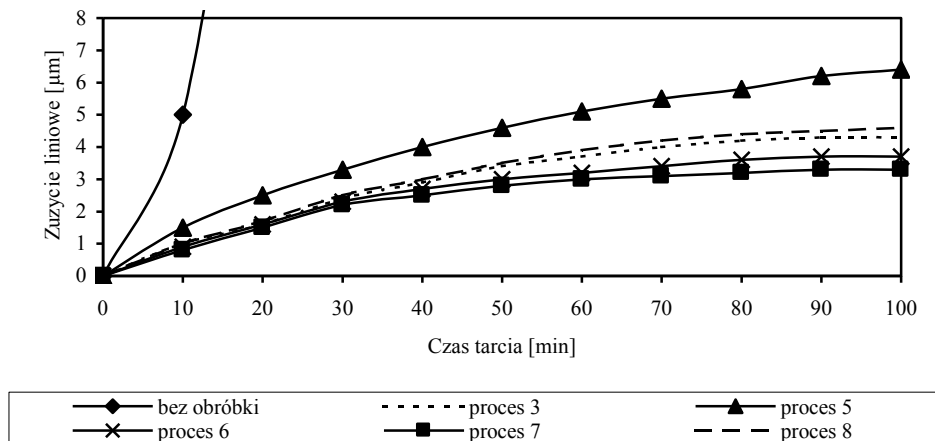
Rys. 4. Krzywe odporności korozyjnej warstw azotowanych wytworzonych na stali martenzytycznej w porównaniu do nieobrobionego podłoża

Fig. 4. Corrosion resistance curves of the nitrided layers obtained on martensitic steel in comparison to the untreated substrate

W kolejnym etapie badań przeprowadzono testy odporności na zużycie ściernie, wyznaczając krzywe odporności na zużycie przez tarcie wybranych warstw azotowanych w porównaniu do próbek stali bez warstwy naazotowanej (rys. 6). Analizując uzyskane wyniki należy podkreślić, że procesy azotowania jarzeniowego zdecydowanie zwiększają odporność na zużycie ściernie, gdyż jedynie stal nie poddana obróbce (wytworzeniu naazotowanej warstwy wierzchniej) zaciera się już po 20 minutach testu. Najlepszą odpornością na zużycie przez tarcie charakteryzują się warstwy naazotowane wytworzone w procesach 6, 7 i 8, a więc tam, gdzie mikrotwardość wytworzonej warstwy powierzchniowej jest największa. Natomiast najgorszą odpornością charakteryzuje się warstwa wytworzona w procesie umownie nazwanym wysokotemperaturowym – tam, gdzie odnotowano najniższą mikrotwardość tej warstwy.



Rys. 5. Jednostkowa zmiana masy stali H9S2 badanej w temperaturze: a) 700°C, b) 900°C (oznaczenie krzywych przedstawia temperaturę procesu azotowania – patrz tabela 1)
 Rys. 5. The change of H9S2 steel mass tested in the temperature: a – 700°C, b – 900°C (the curve signature shows the temperature of nitriding processes – see Table 1)



Rys. 6. Krzywe zużycia liniowego warstw azotowanych wytworzonych na stali martenzytycznej w funkcji czasu tarcia, przy nacisku jednostkowym 200 MPa

Fig. 6. Curves of linear wear resistance of a nitrided layers produced on martensitic steel as a function of friction time at unit load of 200 MPa compared with the curves obtained for non-treated substrate

Wnioski

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków końcowych:

1. Azotowanie jarzeniowe z zastosowaniem zjawiska rozpylania katodowego powoduje wytworzenie na stali martenzytycznej warstwy charakteryzującej się zdecydowanie wyższą mikrotwardością niż wyjściowa stal.
2. Grubość wytworzonej warstwy zależy od temperatury i czasu prowadzenia procesu. Zwiększenie obydwu tych parametrów powoduje zwiększenie grubości warstwy dyfuzyjnej.
3. Skład mieszaniny gazowej wywiera jedynie nieznaczny wpływ na właściwości użytkowe badanych warstw.
4. Po procesach azotowania w warunkach wyładowania jarzeniowego nieznacznie wzrasta odporność korozyjna i żaroodporność badanej stali martenzytycznej.
5. Azotowanie jarzeniowe powoduje zdecydowaną poprawę własności trybologicznych. Zaobserwowano przy tym zależność między odpornością na zużycie przez tarcie a mikrotwardością powierzchniową.

Literatura

1. Bystrzycki J., Varin R.A., Bojar Z., *Postęp w badaniach stopów na bazie uporządkowanych faz międzymetalicznych z udziałem aluminium*, Inżynieria Materiałowa, Nr 5, 1996, s. 94.
2. Józwiak S., Bojar Z., Bystrzycki J., *Analiza odporności korozyjnej i żaroodporności stopów na osnowie faz międzymetalicznych*, Krzepnięcie Metali i Stopów, Nr 27, 1996, s. 107.
3. Karliński W., Tacikowski J., *Własności azotowanych stali martenzytycznych utwardzanych wydzieleniowo*, Inżynieria Powierzchni, 3, 1998, s. 3.
4. Bacci T., Borgioli F., Galvanetto E., Pradeli G., *Glow-discharge nitriding of sintered stainless steel*, Surface and Coatings Technology 139, 2001, s. 251.
5. Stagno E., Pinasco M.R., Palombarini G., Ienco M.G., Bocchini G.F., *Behaviour of sintered 410 carbon steels towards ion nitriding*, Journal of Alloys and Compounds, 247, 1997, s. 172.
6. Alphonsa I., Chainani A., Raole P.M., Ganguli B., John P.I., *A study of martensitic stainless steel AISI 420 modified using plasma nitriding*, Surface and Coatings Technology, 150, 2002, s. 263.
7. Polska Norma PN-83/H-04302.

Wpłynęło do redakcji w lutym 2004 r.

Recenzenci

prof. dr hab. inż. Jerzy Honczarenko
dr hab. inż. Piotr Bielawski, prof. AM

Adresy Autorów

dr inż. Aleksy Patejuk
Politechnika Białostocka
Wydział Mechaniczny
ul. Wiejska 45C, 15-351 Białystok

dr inż. Jerzy Robert Sobiecki
Politechnika Warszawska
Wydział Inżynierii Materiałowej
ul. Wołoska 151, 02-507 Warszawa