

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY**

**WYDZIAŁ INŻYNIERII MECHANICZNEJ I MECHATRONIKI**

**INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**

**Zakład Metaloznawstwa i Odlewnictwa**

Mgr inż. Jarosław BIELAWSKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

**FORMOWANIE WARSTWY AZOTOWANEJ NA STALI  
FERRYTYCZNO-AUSTENITYCZNEJ X2CrNiMoN 2253**

Promotor:

dr hab. inż. Jolanta Baranowska prof. nadzw. ZUT

Szczecin 2012

## SPIS TREŚCI

1. Wstęp .....	4
2. Stal ferrytyczno-austenityczna .....	5
2.1. Podstawowa charakterystyka stali ferrytyczno-austenitycznej .....	5
2.2. Właściwości stali ferrytyczno – austenitycznej .....	6
2.2.1. Mikrostruktura stali ferrytyczno-austenitycznej .....	6
2.2.2. Charakterystyka wydzielających się faz w stali ferrytyczno-austenitycznej .....	8
2.2.3. Właściwości mechaniczne .....	10
2.2.4. Odporność korozyjna stali ferrytyczno-austenitycznej .....	11
2.2.5. Gatunki stali ferrytyczno-austenitycznej .....	13
3. Azotowanie stali odpornej na korozję .....	14
3.1. Rodzaje aktywacji powierzchni przed procesem azotowania .....	14
3.2. Nisko temperaturowe azotowanie stali odpornej na korozję .....	16
3.2.1. Azotowanie stali austenitycznej .....	16
3.2.2. Azotowanie stali ferrytycznej (martenzytycznej) .....	19
3.3. Azotowanie stali ferrytyczno-austenitycznej .....	21
3.3.1. Stan zagadnienia .....	21
3.3.2. Badania własne .....	24
4. Uzasadnienie prowadzenia badań, cel i teza pracy .....	29
4.1. Uzasadnienie przeprowadzenia badań .....	29
4.2. Teza pracy .....	30
4.3. Cel pracy .....	30
4.4. Plan pracy .....	31
5. Metodyka badań .....	32
5.1. Materiał podłoża .....	32
5.1.1. Wykonanie próbek do badań .....	32
5.1.2. Przygotowanie powierzchni próbek .....	33
5.2. Stanowisko robocze do procesu azotowania .....	35
5.3. Uwarunkowania technologiczne procesu azotowania .....	36
5.4. Badanie mikrostruktury i właściwości warstwy azotowanej .....	40
6. Wyniki badań .....	49
6.1. Wpływ parametrów obróbki gazowej na kinetykę wzrostu i morfologię	

warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej.....	49
6.1.1. Budowa fazowa warstw azotowanych.....	49
6.1.2. Mikrostruktura warstw azotowanych .....	54
6.1.3. Powierzchnia warstw azotowanych .....	68
6.1.4. Skład chemiczny podłoża i zawartość azotu w warstwie azotowanej	69
6.1.5. Kinetyka azotowania .....	73
6.2. Wpływ parametrów obróbki gazowej na formowanie warstwy azotowanej na ferrytycznej stali odpornej na korozję .....	74
6.2.1. Budowa fazowa warstw azotowanych stali ferrytycznej .....	74
6.2.2. Mikrostruktura warstw azotowanych ferrytycznej stali odpornej na korozję.....	77
6.3. Badanie właściwości warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej	80
6.3.1. Twardość .....	80
6.3.2. Odporność na korozję .....	82
6.3.3. Badania odporności tribokorozyjnej .....	87
7. Analiza wyników .....	93
8. Wnioski .....	102
Literatura .....	104
Streszczenie .....	111
Abstract .....	112

## 1. WSTĘP

Stal odporna na korozję o strukturze dwufazowej (dupleks) charakteryzuje się korzystniejszym, w porównaniu do jednofazowej stali austenitycznej lub ferrytycznej, zespołem właściwości mechanicznych i korozyjnych. W wielu ośrodkach agresywnych ma lepszą odporność na korozję naprężeniową i wżerową niż stal austenityczna oraz charakteryzuje się lepszą zdolnością do pasywacji w porównaniu ze stalą ferrytyczną. Stal ferrytyczno-austenityczna łączy w sobie zalety stali ferrytycznej (m. in. wyższa wytrzymałość, mniejszy współczynnik rozszerzalności cieplnej, lepsza spawalność) z niektórymi zaletami stali austenitycznej (np. mniejsza skłonność do rozrostu ziarna, wyższa udurowienie). Dlatego znalazła ona zastosowanie w przemyśle chemicznym, papierniczym, spożywczym oraz okrętowym. Niewątpliwym ograniczeniem jej zastosowania jest niska odporność na zużycie tribologiczne i niska twardość. Azotowanie niskotemperaturowe jest obiecującą obróbką, znacznie podnoszącą twardość i odporność na zużycie tribologiczne stali chromowej i chromowo-niklowej, przy zachowaniu jej dobrej odporności korozyjnej. Jednakże warunki zużycia tribokorozyjnego stawiają znaczne wymagania takim warstwom. W przypadku stali ferrytyczno-austenitycznej azotowanie może prowadzić do tworzenia różnych faz w obszarze warstwy wytworzonej na dwufazowym podłożu. Może to prowadzić do powstawania lokalnych różnic potencjału, a tym samym do obniżenia odporności tribokorozyjnej. Dlatego tematyka ta stanowi istotne zagadnienie zarówno z poznawczego jaki i aplikacyjnego punktu widzenia.

Niniejsza praca, stanowi kontynuację prac badawczych prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, dotyczących podnoszenia trwałości eksploatacyjnej stali odpornej na korozję. W pracy wykorzystano oryginalną technologię obróbki powierzchniowej, azotowania gazowego ze wstępną aktywacją powierzchni na drodze rozpylania jonowego, wykazując jej szczególną przydatność do obróbki materiałów trudno azotujących.

## 2. STAL FERRYTYCZNO-AUSTENITYCZNA

Stal odporna na korozję, a więc zawierająca co najmniej 10,5% Cr (wg PN-EN 10020: 2003), stanowi bardzo obszerną rodzinę stopów żelaza. Ogólnie, omawiane gatunki stali można podzielić, przyjmując za kryterium podziału odporność na korozję, na:

- stal trudnordzewiejąca,
- stal odporna na korozję.

Stosuje się także podział stali odpornej na korozję uwzględniający jej skład chemiczny, wyróżniając m.in. stal:

- wysokochromową,
- chromowo–niklowa,
- chromowo–niklowo–manganowa.

Ze względu na strukturę, stal odporną na korozję można podzielić na:

- ferrytyczną,
- martenzytyczną,
- martenzytyczną umacnianą wydzieleniowo,
- austenityczną,
- ferrytyczno–austenityczną.

### 2.1. Podstawowa charakterystyka stali ferrytyczno-austenitycznej

Podstawowymi pierwiastkami stopowymi ferrytyczno-austenitycznej stali odpornej na korozję są Cr i Ni, natomiast mogą być do nich dodane również N, Mo, Cu, Si i w w celu regulowania mikrostruktury i poprawy odporności korozyjnej.

Właściwości mechaniczne dwufazowej stali odpornej na korozję są bardzo dobre, jej granica plastyczności jest zwykle ponad dwa razy większa niż typowej stali austenitycznej i jest rezultatem dużej wytrzymałości wysokostopowego ferrytu i rozdrobnienia dwufazowej mikrostruktury. Do zalet dwufazowej stali odpornej na korozję należy zaliczyć dobrą odporność na pękanie naprężeniowo-korozyjne, korozję wżerową i szczelinową oraz dobrą spawalność i to, że nie występuje w niej korozja po granicach ziaren spowodowana zubożeniem osnowy w obszarach przygranicznych w Cr na skutek wydzielenia węglików.

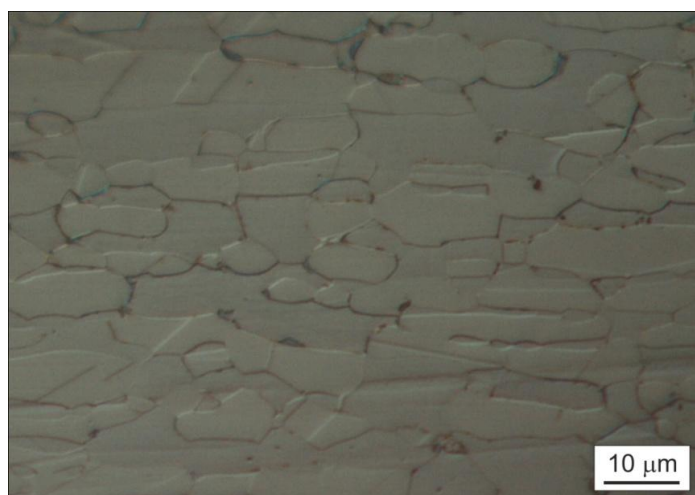
Należy podkreślić, że optimum odporności na korozję i właściwości mechanicznych występuje zwykle przy zawartości ok. 50% austenitu. Jedną z głównych przyczyn stosowania stali ferrytyczno-austenitycznej jest ich dobra odporność na pękanie naprężeniowo-korozyjne w obecności jonów  $Cl^-$ . Odporność na pękanie naprężeniowo-korozyjne w obecności jonów

Cl<sup>-</sup> stali dwufazowej zwiększa się ze wzrostem zawartości pierwiastków stopowych i jest w porównaniu z konwencjonalnymi gatunkami stali austenitycznej wyraźnie lepsza.

## 2.2. Właściwości stali ferrytyczno-austenitycznej

### 2.2.1. Mikrostruktura stali ferrytyczno-austenitycznej

Stal o strukturze ferrytyczno-austenitycznej (dupleks) za zwyczaj jest to stop niskowęglowy na bazie Fe-Cr-Ni o obniżonej zawartości Ni w porównaniu ze stalą austenityczną. Stal dupleks charakteryzuje się najlepszymi właściwościami, jeżeli udziały objętościowe ferrytu i austenitu są porównywalne (50/50) (rys. 2.1). W celu uzyskania odpowiednich udziałów objętościowych ferrytu i austenitu w stali ferrytyczno-austenitycznej, odpowiednich do potrzeb wynikających z zastosowania tej stali, konieczna jest staranna regulacja składu chemicznego. W strukturze stali dupleks oprócz obu podstawowych faz mogą występować, przeważnie w niewielkich ilościach, inne fazy oraz związki metaliczne. W przypadku, kiedy w stali dupleks obecne są wydzielenia wtórne, które najczęściej są niepożądane, prowadzi to do zwiększenia kruchości stali lub zmniejszenia odporności korozyjnej.



Rys. 2.1. Typowa mikrostruktura stali ferrytyczno-austenitycznej X2CrNiMoN 2253 (1.4462) w stanie dostawy. Stal trawiono wodą królewską

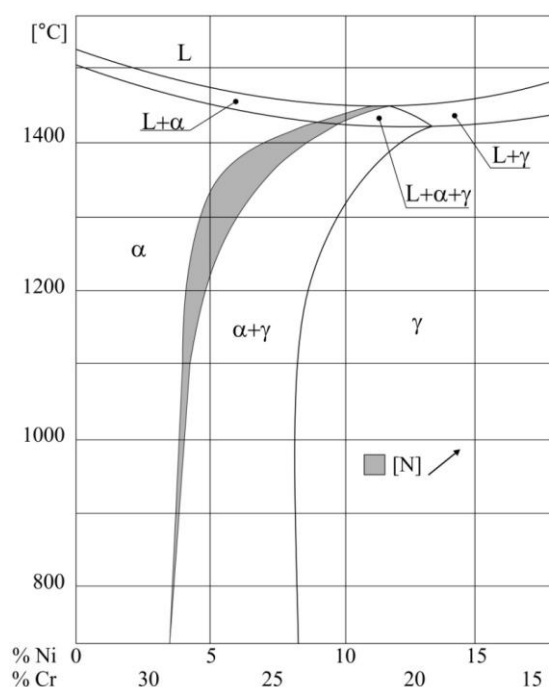
Podstawowymi pierwiastkami stopowymi stali dupleks są: Fe, Cr, Ni, Mo i N (w przypadku, kiedy dodawany jest celowo).

Do pierwiastków rozszerzających zakres istnienia fazy  $\alpha$  (ferrytu) w stali ferrytyczno-austenitycznej należą: Cr, Mo, W, V, Ti, Nb, Si, Al, natomiast do tworzenia się fazy  $\gamma$  (austenitu) przyczyniają się: Ni, Mn, Co, C, Cu i N.

W stalach duplex obserwuje się graniczne wartości składników stopowych [5]:

- C poniżej 0,06% (najczęściej 0,03%),
- Cr 18,5 do 25%,
- Mo 1,5 do 3%,
- Ni 5 do 7%,
- Cu 0 do 2%,
- N 0 do 0,2% (niekiedy do 0,4).

Zgodnie z układem równowagi (rys. 2. 2) stal ferrytyczno-austenityczna krystalizuje w temperaturze ok. 1400°C najpierw w postaci ferrytu ( $\alpha$ ). Dalsze chłodzenie wymusza, w zależności od składu chemicznego stali, przemianę ferrytu ( $\alpha$ ) – austenit ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ) w temperaturze ok. 1300°C, przy czym zawartość składników stopowych (Mo, N) oraz szybkość chłodzenia ma wpływ na udział ferrytu w stosunku do austenitu w temperaturze pokojowej.



Rys. 2. 2. Układ równowagi Fe-Cr-Ni dla 68% [2]

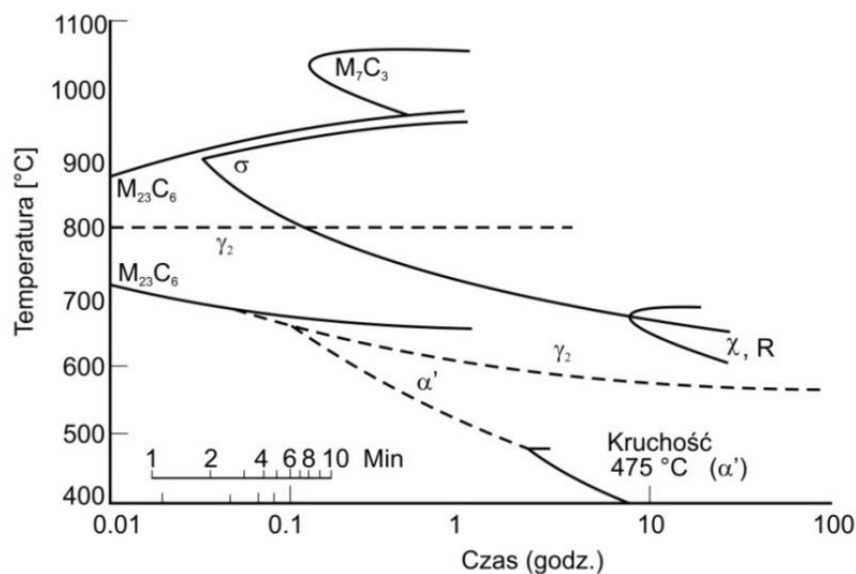
Dwufazową strukturę  $\alpha+\gamma$  stal uzyskuje stal po procesie przesycania z temperatury stabilności mieszaniny faz  $\alpha+\gamma$ . Udział poszczególnych faz jest uwarunkowany temperaturą oraz szybkością chłodzenia. Jeżeli przesycanie ma miejsce z temperatury bliskiej 1200°C (rys. 2.2) w wodzie, wówczas prowadzi to do wystąpienia w strukturze stali dużego udziału ferrytu wy-

sokochromowego i małego udziału austenitu, co przekłada się na zwiększenie właściwości wytrzymałościowych stali duplex oraz na zmniejszenie plastyczności i odporności na korozję i pękanie. Wolniejsze chłodzenie prowadzone z wymienionej temperatury, np. na powietrzu, umożliwia częściową przemianę  $\alpha \rightarrow \gamma$  i zwiększenie udziału austenitu w strukturze stali, poprawiając jej właściwości plastyczne. Wielkość szybkości chłodzenia z temperatury końca obróbki plastycznej stali na gorąco lub spawania w powietrzu nie prowadzi do przemiany ferrytu wysokochromowego w fazy  $\sigma + \gamma$  [4, 6].

### 2.2.2. Charakterystyka wydzielających się faz w stali ferrytyczno-austenitycznej

W zależności od składu chemicznego i technologii wytwarzania stali ferrytyczno-austenitycznej może ona wykazywać zróżnicowany i złożony skład fazowy (tabela 2.1).

Kinetyka wydzielania się faz wtórnych w stali ferrytyczno-austenitycznej w zakresie temperatury 300÷1000°C dużym stopniu jest uzależniona od stężenia pierwiastków stopowych (rys. 2.3 i 2.4)

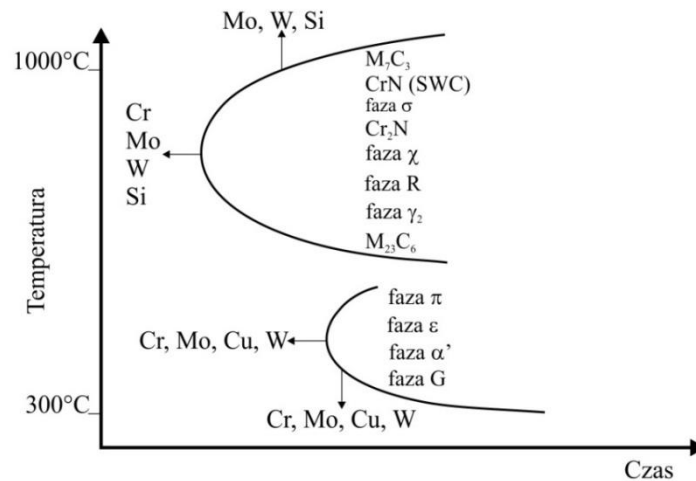


Rys. 2.3. Wykres CTW dla stali u 50 (21%Cr, 7%Ni, 2%Mo, 0,03%C, 0,07%N) [8]

Poza podstawowymi fazami ( $\alpha$  i  $\gamma$ ), w strukturze stali duplex można wyróżnić następujące fazy wtórne:

- ferryt wysokochromowy  $\alpha'$ ,
- austenit wtórny  $\gamma_2$ ,
- węgliki:  $M_{23}C_6$  i  $M_7C_3$ ,
- azotki: CrN,  $Cr_2N$ ,
- fazy międzymetaliczne:  $\pi$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$ , G, R,  $\tau$ .





Rys. 2.4. Wpływ dodatków stopowych na krzywe CTP i procesy wydzieleniowe w stalach ferrytyczno-austenicznych [2]

Tabela 2.1. Zestawienie faz występujących w stali duplex [1-2, 4, 8-10]

Faza	Układ krystalograficzny	Parametr sieci [nm]	Grupa przestrzenna	Zakres temperatury trwałości [°C]
Feryt ( $\alpha$ )	RPC	$a = 0,286-0,288$	Im3m	do 1400
Feryt wysoko-chromowy ( $\alpha'$ )	RPC	$a = 0,287-0,289$	Im3m	300-550
Austenit ( $\gamma$ )	RSC	$a = 0,358-0,362$	Fm3m	do 1300
Austenit wtórny ( $\gamma'$ )	RSC	$a = 0,358-0,362$	Fm3m	do 1300
Azotek chromu $CrN$	Regularny	$a = 0,413-0,447$	Fm3m	do 650
Azotek chromu $Cr_2N$	Heksagonalny	$a = 0,480, c = 0,447$	P31m	650-900
Azotek ( $\pi$ ) $Fe_7Mo_{13}N_4$	Regularny prymitywny	$a = 0,647$	P4 <sub>1</sub> 32	550-600
Faza ( $\sigma$ ) $Fe-Cr-Mo$	Tetragonalny	$a = 0,879, c = 0,454$	P4 <sub>2</sub> /mnm	600-1000
Faza ( $\chi$ ) $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	RPC	$a = 0,892$	I43m	700-900
Faza (G)	RSC	-	-	300-400
Faza ( $\epsilon$ ) bogata w Cu	RSC	$a = 0,361$		400-650
Faza ( $\tau$ ) $Fe-Cr-Mo$	Heksagonalny	$a = 0,405, b = 0,484, c = 0,286$	Fmmm	550-650
Faza (R) $Fe_{28}Cr_{13}Mo_{12}$	Trygonalny	$a = 1,090, c = 1,934$	R3	550-650
Faza Lavesa $Fe_2Mo$	HGU	$a = 0,473, c = 0,772$		650-815
Węglik $M_7C_3$	Heksagonalny	$a = 0,452, b = 0,699, c = 0,266$	Pnma	950-1050
Węglik $M_{23}C_6$	RSC	$a = 1,056-0,065$	Fm3m	600-1050

### 2.2.3. Właściwości mechaniczne

Właściwości mechaniczne stali dwufazowej w dużej mierze zależą od udziału ferrytu. Stąd bardzo ważne jest zrównoważenie wpływu pierwiastków stabilizujących ferryt jak i austenit. W przypadku zwiększenia udziału objętościowego ferrytu, przekłada się to na wzrost granicy wytrzymałości na rozciąganie oraz wartości granicy plastyczności jak i twardość stali. Natomiast zwiększony udział fazy austenicznej zapewnia poprawę udarności i ciągliwości.

Stal duplex posiada stosunkowo niski współczynnik rozszerzalności cieplnej, którego wartość jest zbliżona do wartości jaką posiada stal węglowa (tabela 2.2). Ponadto przewodnictwo cieplne jest wyższe niż w przypadku gatunków stali austenicznej, co w połączeniu z podwyższoną wytrzymałością mechaniczną pozwala ją stosować na wyroby o znacznie cieńszych ściankach. Odzwierciedla się to w wielu aplikacjach, takich jak przewody, zbiorniki ciśnieniowe itd.

Tabela 2.2. Zestawienie właściwości fizycznych stali odpornych na korozję [1, 2]

Gatunek stali		Temperatura [°C]	Moduł Younga [GPa]	Współczynnik rozszerzalności liniowej [ $10^{-6}K^{-1}$ ]	Współczynnik przewodnictwa cieplnego [ $Wm^{-1}K^{-1}$ ]	Ciepło właściwe [ $Jkg^{-1}K^{-1}$ ]
Ferrytyczna	A516	20	205	12.5	450	60
	S43000	20	205	10	480	22
	S44700	20	205	10	480	21
Austenityczna	S30400	20	205	16	520	16
	N08904	20	205	16	544	15
Ferrytyczno-austenityczna	S31803	20	200	-	470	14
		100	190	13	500	15
		200	180	14	530	17
		300	170	4.5	560	18
	S32304	20	200	13	470	16
	S32750	20	200	13	470	14
	S32760	20	190	12.8	482	12.9
	S32520	20	205	13.5	450	17
		100	195	14	500	18
		200	185	14.5	530	19

Stal ferrytyczno-austenityczna charakteryzuje się wysoką granicą plastyczności, która jest dwukrotnie wyższa niż w przypadku stali austenitycznej (tabela 2.3) zachowując przy tym porównywalną odporność korozyjną. Wartość wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  stali duplex jest wyższa w stosunku do konwencjonalnych stali austenitycznych. Natomiast udarność i wydłużenie pozostają na nieco niższym poziomie.

Tabela 2.3. Typowe właściwości mechaniczne stali odpornych na korozję w stanie po walcowaniu na gorąco [1, 2]

Gatunek stali		$R_m$ [MPa]	$R_{0,2}$ [GPa]	A [%]	Twardość [HV5]
Ferrytyczna	S44700	630	500	18	210
Austenityczna	S08904 UR B6	600	280	50	250
Ferrytyczno-austenityczna	S32304 UR 35N	650	450	35	240
	S31803 UR 45N	730	510	32	255
	S32750 UR 52N+	840	650	30	270

Stosunkowo wysokie parametry wytrzymałościowe stali ferrytyczno-austenitycznej są konsekwencją między innymi [1-3]:

- rozdrobnieniem ziarna, na skutek obecności dwóch faz,
- umocnienia wydzieleniowego i dyspersyjnego będącego skutkiem wydzielenia się faz wtórnych ( $\sigma$ ,  $\alpha'$ ,  $\gamma_2$ ),
- mechanizmu umocnienia roztworowego różnowęzłowego (wysoka zawartość Cr, Mo, Ni) oraz umocnienia przez roztwór stały międzywęzłowy (C i N),
- zwiększonego udziału ferrytu w strukturze stali niż austenitu.

#### 2.2.4. Odporność korozyjna stali ferrytyczno-austenitycznej

Odporność korozyjna stali duplex jest silnie uwarunkowana strukturą, składem chemicznym oraz skłonnością do pasywacji (tabela 2.4). Jeżeli zapewniona jest odpowiednia zawartość pierwiastków stopowych (Cr, Ni oraz Mo) wówczas dwufazowa stal ma zapewniony trwały stan pasywny, który skutecznie ją zabezpiecza przez wpływem powietrza oraz agresywnych środowisk korozyjnych [4].

Porównując dwufazową stal duplex ze stalą austenityczną pod kątem odporności korozyjnej można zauważyć, że przy tej samej zawartości Cr i Mo stal duplex odznacza się nie mniejszą, a w niektórych przypadkach wyższą odpornością na działanie różnych rodzajów korozji lokalnej. Stwierdza się również, wysoką odporność na działanie korozji wżerowej oraz szczelinowej [5].

Tabela 2.4. Wpływ pierwiastków stopowych na mikrostrukturę i odporność korozyjną stali ferrytyczno-austenitycznej [1, 3-4, 5]

Pierwiastek	Wpływ	Sposób oddziaływania	Zalecany udział (% wag.)
Chrom	pozytywny	Obecność chromu jako głównego składnika stopowego w stali przyczynia się do stabilizacji warstwy pasywnej	25-28%; wyższe zawartości mogą powodować wydzielanie faz międzymetalicznych
Nikiel	negatywny	Odpowiada za regulację udziału $\gamma$ . Wzrost zawartości Ni wpływa na obniżenie odporności korozyjnej $\gamma$ (przy niezmiennym poziomie pozostałych składników)	od 4 do 8%
Molibden	pozytywny	Wpływa na stabilizację warstwy pasywnej	max. 3,5-4%, uzależnione jest to od zawartości Cr. Zwiększony udział sprzyja wydzielaniu faz międzymetalicznych
Azot	pozytywny	Powoduje znaczącą poprawę odporności na korozję austenitu	0,15-0,4%
Krzem	pozytywny	Wpływa na stabilizację warstwy pasywnej	max. do 2%, zwiększony jego udział powoduje wydzielanie fazy $\sigma$
Siarka	negatywny	Obecność siarczków sprzyja powstawaniu wżerów korozyjnych	max. 0,02% w celu poprawy obróbki mechanicznej
Mangan	negatywny	Bogate w Mn siarczki powodują tworzenie się miejsc podatnych na powstawanie wżerów korozyjnych	max. 2%, przy większej zawartości możliwość tworzenia się faz międzymetalicznych
Węgiel	negatywny	Przyczynia się do wydzielania się węglików chromu	max. 0,03%
Miedź	dyskusyjny	Wpływa na zwiększenie odporności korozyjnej	max. 2,5%, zwiększony udział może przyczyniać się do tworzenia się faz bogatych w Cu
Wolfram	pozytywny	Zwiększa odporność na działanie korozji szczelinowej	max. 0,5%; podwyższony udział sprzyja wydzielaniu fazy $\sigma$

### 2.2.5. Gatunki stali ferrytyczno-austenitycznej

Powszechnie stosowane gatunki stali ferrytyczno-austenitycznej (tabela 2.5) można podzielić na cztery zasadnicze grupy pod względem zawartości składników stopowych oraz wartości równoważnika  $PRE_N$  (pitting resistance equivalent):

- bezmolibdenowe stale dupleks o zaw. 23% Cr  $PRE_N \sim 25$ ,
- stale dupleks o zaw. 22%Cr  $PRE_N 30\div 36$ ,
- stale dupleks (z domieszką 0-2,5%Cu) o zaw. 25%Cr  $PRE_N 32\div 40$ ,
- stale superdupleks o zaw. 25%Cr  $PRE_N > 40$ .

Tabela 2.5. Skład chemiczny (% wag.) niektórych gatunków stali ferrytyczno-austenitycznej zgodnie z zmniejszającym się równoważnikiem  $PRE_N$  [1, 2, 9, 11]

Oznaczenie handlowe	Producent	Oznaczenie stali	Cr	Mo	Ni	N	inne	$PRE_N$
SAF 2304	Sandvik, Avesta	X2CrNiN23-4	23	0.2	4.0	0.10	-	25
UR 35N	Creusot-Loire		23	0.2	4.0	0.10	-	25
UR 45N	Creusot-Loire	X2CrNiMoN22-5-3	22	3.0	5.3	0.17	-	35
SAF 2205	Sandvik, Avesta		22	3.0	5.3	0.17	-	35
FAL 223	Krupp Stahl		22	3.0	5.3	0.17	-	35
DP 3	Sumitomo	X2CrNiMoCuN25-6-3	25	3.0	6.5	0.16	0.5 Cu 0.3 W	37
UR 52N	Creusot-Loire		25	3.0	6.5	0.18	1.6 Cu	38
Zeron 100	Weir Materials Ltd.	X2CrNiMoCuWN25-7-4	25	3.6	7.0	0.25	0.7 Cu, 0.7 W	41
UR 52N+	Creusot-Loire	X2CrNiMoCuN25-7-3	25	3.8	6.0	0.26	1.5 Cu	42
SAF 2507	Sandvik, Avesta	X2CrNiMoN25-7-4	25	3.8	7.0	0.27	-	42

### **3. AZOTOWANIE STALI ODPORNEJ NA KOROZJĘ**

Proces azotowania stali odpornej na korozję dotyczy stali austenitycznej, martenzytycznej i ferrytycznej (utwardzanej wydzieleniową oraz węglem), jak i w ostatnim czasie również stali ferrytyczno-austenitycznej. Ta grupa stali odpornej na korozję charakteryzuje się odpowiednio wysoką zawartością pierwiastka stopowego w postaci chromu (> 13% wag.), który odpowiada za tworzenie się pasywnej warstwy tlenków. Obecność warstwy tlenków na powierzchni stali zapewnia jej dobrą odporność korozyjną, a tym samym skutecznie hamuje proces azotowania gazowego na skutek zablokowania procesu dyfuzji w głąb materiału. W takiej sytuacji niezbędnym zabiegiem jest stosowanie obróbki polegającej na aktywacji powierzchni, która polega na usunięciu spasywowanej warstwy tlenków z powierzchni stali. Konieczność aktywacji powierzchni w procesie azotowania stanowiła jedną z podstawowych przeszkód w prowadzeniu badań nad azotowaniem gazowym tych gatunków stali.

Drugim niezmiernie ważnym aspektem, który zadecydował o postępie prac nad azotowaniem tych gatunków stali, jest niski współczynnik dyfuzji azotu w austenicie - prawie dwa rzędy mniejszy niż w przypadku ferrytu. Chcąc uzyskać efektywne grubości warstwy proces prowadzono w temperaturze powyżej 500°C. Powstająca w tych warunkach warstwa zbudowana jest głównie z azotków chromu i żelaza. Prowadzi to do zubożenia osnowy w chrom i pogorszenia odporności korozyjnej stali w obrębie warstwy.

Z tego punktu widzenia o rozwoju technologii azotowania stali odpornej na korozję, zadecydował rozwój tak zwanego „azotowania niskotemperaturowego”, gdzie obróbka prowadzona jest w temperaturze poniżej 500°C

#### **3.1. Rodzaje aktywacji powierzchni przed procesem azotowania**

Prowadzenie procesu azotowania stali (wysokochromowej), która łatwo ulega pasywacji wymaga stosowania obróbki polegającej na skutecznym usunięciu tej warstwy tlenków z powierzchni, a więc na jej aktywacji. Spośród różnych rodzajów metod aktywacji powierzchni można wyróżnić: metody mechaniczne, chemiczne oraz fizyczne. Aktywację powierzchni obrabianego materiału w procesie azotowania można przeprowadzić przed jego procesem lub w jego trakcie.

Mechaniczna aktywacja powierzchni wsadu jest z reguły prowadzona przed procesem azotowania. W tym celu stosowane są takie zabiegi obróbki powierzchniowej jak: piaskowanie, śrutowanie, kulowanie, odkształcenie detonacyjne [14-17]. W rezultacie stosowania mechanicznych metod aktywacji powierzchni uzyskuje się usunięcie z powierzchni wsadu war-

stewki pasywnych tlenków (lub w dużym stopniu jej uszkodzenie). Następuje również odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej wywołujące jej umocnienie przez zgmiot oraz wprowadza znaczne naprężenia własne. Obserwuje się również ilościową i jakościową zmianę chropowatości powierzchni [18].

Spośród zabiegów chemicznych, które poprzedzają obróbkę cieplno-chemiczną można wyróżnić trawienie w kwasach oraz fosforowanie chemiczne lub elektrochemiczne [18]. Stosowanie tego rodzaju zabiegów aktywacyjnych przyczynia się do usunięcia pasywnej warstwy tlenków, ujawnienia miejsca zdefektowanych granic ziaren (tzn. miejsc o podwyższonej energii – centrów aktywnych). Jedną z chemicznych metod pokonania bariery pasywności stali wysokochromowej jest oddziaływanie dodatku par siarki wprowadzonych do atmosfery azotującej [26-29]. W temperaturze procesu obróbki cieplno-chemicznej na powierzchni obrabianej stali wysokochromowej tworzy się cienka warstwa tlenku  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  o bardzo dobrych właściwościach ochronnych. Obecne są również wtrącenia spineli  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  lub występuje tlenek mieszany w postaci  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Te wielofazowe obszary, które znajdują się w powłoce tlenkowej są silnie zdefektowane sieciowo oraz posiadają mniejszą stabilność termodynamiczną spinelu lub tlenku mieszanego. Dlatego mogą one ulegać reakcji wymiany z atmosferą gazową chociaż bardziej prawdopodobna jest reakcja wymiany tlenu na siarkę przy udziale wodoru z procesu dysocjacji amoniaku. Przykładowy spinel  $\text{FeCr}_2\text{S}_4$  charakteryzuje się w porównaniu z spinelem pierwotnym  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  prawie dwukrotnie większą objętością właściwą. Dlatego możliwe jest zerwanie ciągłości warstwy w wyniku naprężeń własnych i odsłonięcie metalicznego podłoża, gdzie możliwa jest adsorpcja wieloatomowej cząsteczki siarki i zarodkowanie kryształu siarczku żelaza oraz adsorpcja amoniaku, jego rozpad i dyfuzja atomów azotu do podłoża.

Do depasywatorów powierzchni, które są bardzo często stosowane w trakcie prowadzenia procesów obróbki cieplno-chemicznej należą między innymi związki halogenów z wodorem ( $\text{H}_2$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{H}_2\text{F}$ ), halogenki amonu ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lub czterochlorek węgla  $\text{CCl}_4$ . W praktyce najbardziej rozpowszechniony spośród tej grupy związków stosowanych do chemicznej aktywacji powierzchni w trakcie trwania procesów azotowania gazowego znalazł czterochlorek amonu ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) [87, 88]. Mechanizm redukcji tlenków zachodzi wtedy zgodnie z reakcją:  $\text{M}_x\text{O}_y + 2y\text{HCl} \rightarrow x\text{MCl}_y + y\text{H}_2\text{O}$ .

Kolejną obróbką polegającą na fizycznej aktywacji powierzchni przed procesem azotowania jest rozpylanie jonowe [13, 19-24]. Proces rozpylania jonowego w istotny sposób wpływa na zmiany jakie mają miejsce w warstwie wierzchniej materiału poddanego aktywacji fizycznej. Charakter zmian w warstwie wierzchniej nie dotyczy tylko i wyłącznie usunięcia

zaadsorbowanych cząstek czy atomów z powierzchni, lecz sięga znacznie głębiej i polega na zmianie kształtu powierzchni, powodując jej aktywację oraz znaczne jej zdefektowanie, co jest istotne dla przebiegu procesów powierzchniowych takich, jak chemisorpcja, czy też dyfuzja. Aktywacja powierzchni poprzez rozpylanie jonowe nawet przy stosowaniu małych energii jonu ma swoje odzwierciedlenie na znacznych głębokościach oddziaływania, co może być istotne dla procesu azotowania [13].

Korzystny wpływ rozpylania jonowego, był jednym z czynników, które zadecydowały o prowadzeniu prac nad azotowaniem stali chromowej przede wszystkim w procesach jonowych [30, 31].

Spośród wyżej wymienionych metod aktywacji powierzchni stosowanych przed i w trakcie trwania procesu azotowania na szczególną uwagę zasługuje rozpylanie jonowe, ponieważ jest obróbką, która charakteryzuje się dużą skutecznością aktywacji powierzchni w wyniku zwiększania liczby centrów aktywnych. Wyjściowy stan powierzchni przed procesem azotowania ma kluczowe znaczenie dla jego kinetyki, szczególnie w początkowym stadium formowania warstwy [13, 25]. Szereg prac prowadzonych w Instytucie Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie dotyczących aktywacji powierzchni w procesie rozpylania jonowego przed właściwym procesem azotowania [13, 19-21, 32] przyczynił się do opracowania i wyznaczenia odpowiednich parametrów procesu aktywacji powierzchni dla stali odpornych na korozję. Rezultaty prowadzonych procesów, obróbki cieplno-chemicznej poprzedzonej rozpylaniem jonowym, na tej grupie stali charakteryzowały się dobrymi wynikami i pozwalają na stwierdzenie, że ten rodzaj aktywacji wykazuje szczególnie korzystne cechy w zastosowaniu do obróbki stali chromowej [32].

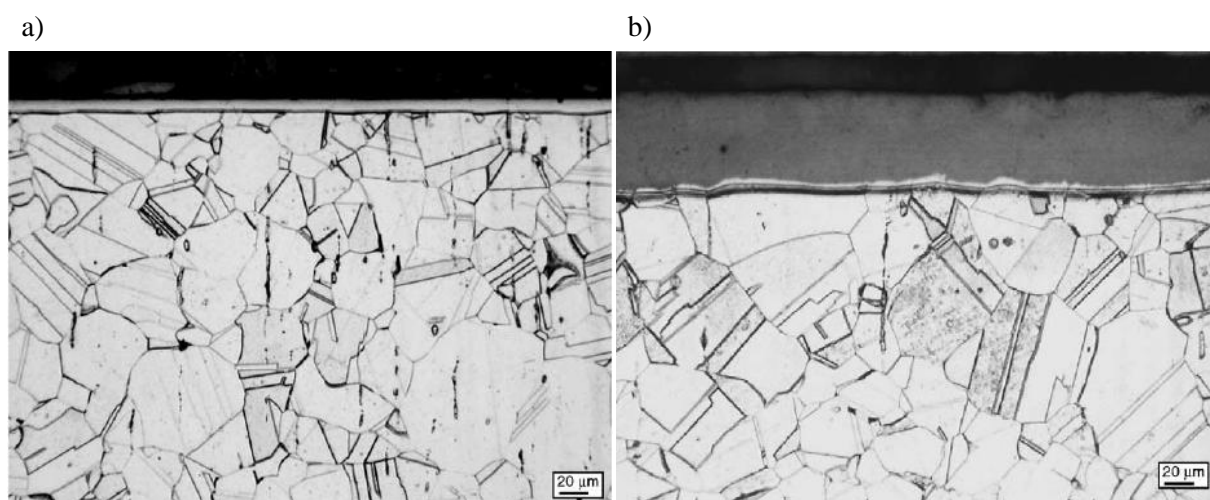
## **3.2. Niskotemperaturowe azotowanie stali odpornej na korozję**

### **3.2.1. Azotowanie stali austenitycznej**

Stal austenityczna należąca do grupy stali odpornych na korozję charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną jednak jej zastosowanie w dużym stopniu jest ograniczone ze względu na jej relatywnie niską twardość, a co się z tym wiąże posiada ona małą odporność na zużycie tribologiczne. Dlatego jedną z metod poprawy tej właściwości jest proces azotowania oraz jego pochodne. Azotowanie tego gatunku stali prowadzi się zazwyczaj w temperaturze powyżej 530°C, ze względu na niski współczynnik dyfuzji azotu w tej stali, celem poprawy kinetyki wzrostu warstwy. Tworząca się warstwa azotowana w tym procesie zbudowana jest z azotków żelaza i/lub chromu [33]. Obecność tego rodzaju azotków w warstwie azotowanej



stali austenitycznej prowadzi do znacznego spadku jej odporności korozyjnej w porównaniu z materiałem wyjściowym. Dlatego proces ten nie znalazł szerokiego zastosowania.



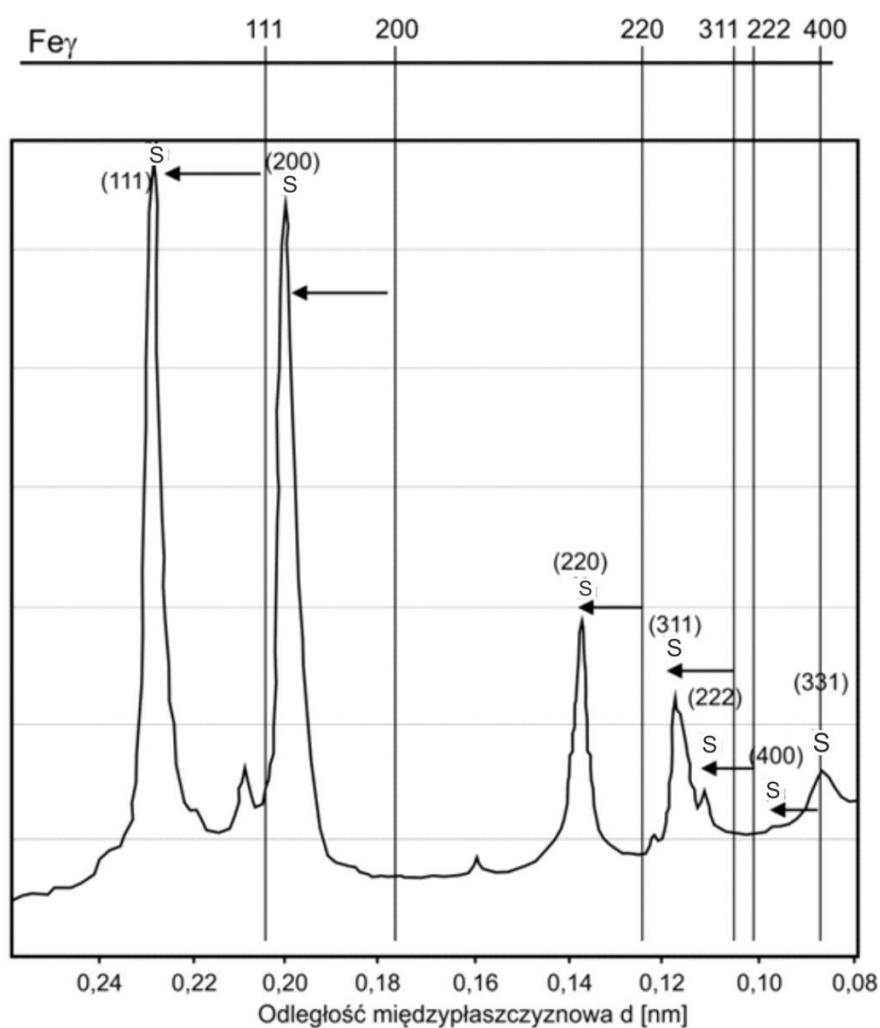
Rys. 3.1. Przekrój poprzeczny przez warstwę azotowaną plazmowo na stali (AISI 316) X5CrNiMo17-12-2 w temperaturach: a) 420, b) 500°C przez 20 godzin, warstwy trawiono 50% HCl+25% HNO<sub>3</sub>+25% H<sub>2</sub>O [61]

Prowadzone badania w drugiej połowie lat 80-tych XX wieku przez Ichii i innych [41], które dotyczyły azotowania jarzeniowego stali austenitycznej w temperaturze 400°C stały się przełomowe dla azotowania tego gatunku stali. Stwierdzono, że warstwa azotowana (rys. 3.1a) stanowczo się różni od warstw azotowych tworzących się w wyższej temperaturze (>500°C) (rys. 3.1b). Charakteryzuje się ona brakiem wydzielań azotkowych i zbudowana jest z metastabilnej fazy S („expanded austenite”) [48, 52, 53] nazywanej także fazą m [54, 61],  $\gamma_N$  [55, 56] czy też  $\epsilon'$  [40, 57] o sieci płasko-centrycznej i strukturze regularnej. Warstwy zbudowane z fazy S charakteryzuje duża twardość oraz odporność na zużycie natomiast ich odporność korozyjna jest porównywalna z odpornością stali austenitycznej [58-60].

Obecnie warstwy azotowane stali austenitycznej wytwarza się w zakresie temperatury 350-500°C (niskotemperaturowo) za pośrednictwem różnych technik takich jak: niskotemperaturowe azotowanie jonowe [40-48], PIII (Plasma Immersion Ion Implantation) [34-36], implantacja jonów azotu (nitrogen ion beam implantation) [37-39] oraz w wyniku azotowania gazowego [32, 49-51].

Proces niskotemperaturowego azotowania gazowego pozwala na otrzymanie warstwy, której głównym składnikiem fazowym jest faza S („expanded austenite”). Dyfrakcję rentgenowską tej fazy powstającej w temperaturze 400°C przedstawiono na rys. 3.2. Charakteryzuje się ona serią refleksów dyfrakcyjnych, które towarzyszą refleksom pochodzącym od austenitu, z tym że są one przesunięte w kierunku mniejszych kątów  $2\theta$ . Kierunek przesunięcia re-

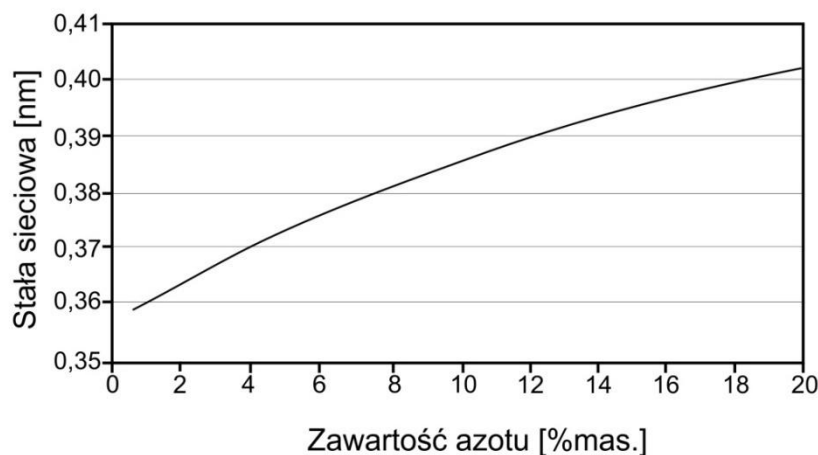
fleksów pochodzących od fazy S tłumaczony jest zawartością azotu w warstwie, tzn. że wielkość przesunięcia jest wprost proporcjonalna do zawartości azotu [32, 48-49]. Stąd w niektórych pracach [48, 53, 64] zależność tą potraktowano jako podstawę do wysunięcia hipotezy, że faza S stanowi przesycony roztwór stały azotu w austenicie, gdzie atomy azotu poprzez swoje przypadkowe rozmieszczenie powodują zmianę stałej sieciowej komórki w kierunku większej wartości.



Rys. 3.2. Dyfraktogram warstwy stali austenitycznej po azotowaniu gazowym zawierającej fazę S; strzałki – przesunięcie refleksów w stosunku do refleksów austenitu [32]

Potwierdzeniem wyżej postawionej hipotezy przesyconego roztworu może być przedstawiona na rys. 3.3 zależność stałej sieciowej austenitu od zawartości azotu. Zauważono również, na korzyść powyższej hipotezy, że warstwa azotowana nie jest zbudowana z niezależnie zarodkujących wydzieleni fazy S lecz warstwa utworzona z tej fazy jest strukturalnie ciągła z osnową austenityczną [32]. Prowadzone badania przez X. Xu i in. [63] powierzchni austenitu poddanej azotowaniu w temperaturze 400°C potwierdziły, że wnikaniu azotu w głąb warstwy towarzyszy powstawanie coraz to nowych pasm poślizgu, które są efektem generowania

naprężeń. Trzeba jednak zaznaczyć, że prowadzone obserwacje nie potwierdziły tworzenia się zarodków nowej fazy [32]. Należy jednak podkreślić ferromagnetyczny charakter fazy S w stosunku do austenitu [41, 65-66].



Rys. 3.3. Zależność stałej sieciowej austenitu od zawartości azotu [32]

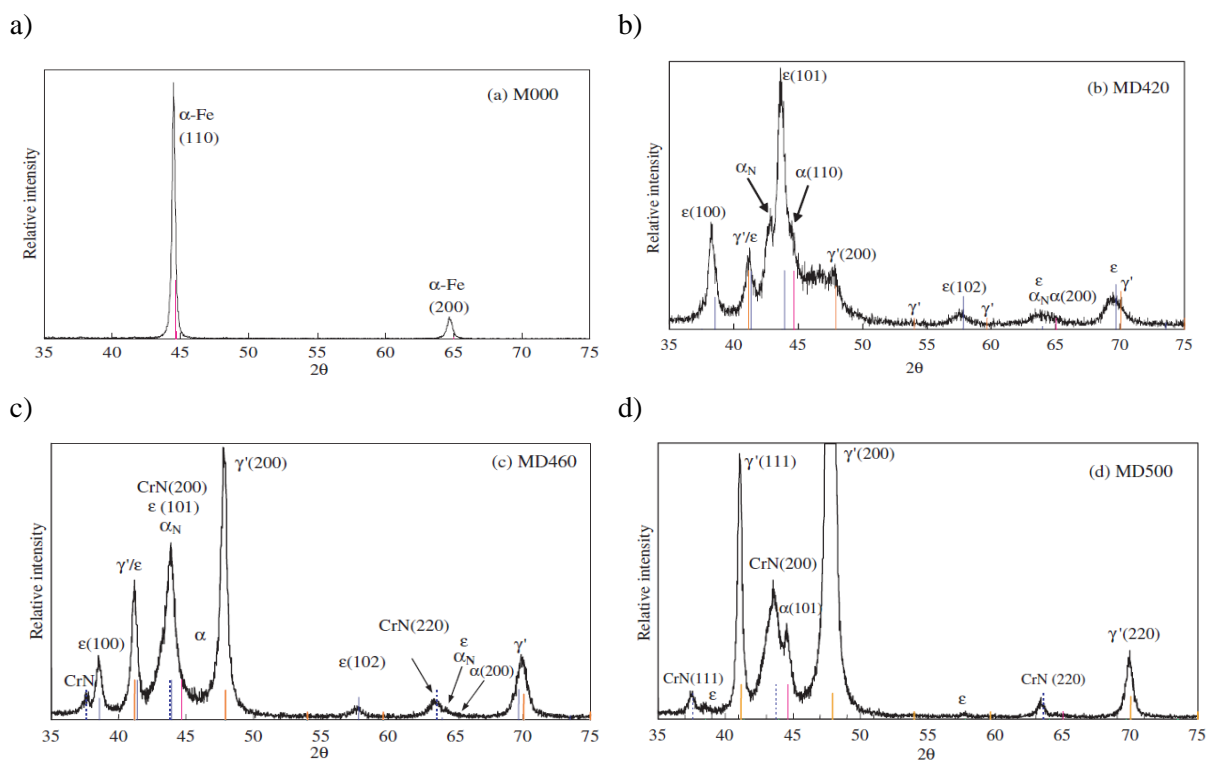
Przeprowadzone badania dyfrakcji elektronowej na cienkich foliach potwierdzają regularną budowę komórki. Jednak metastabilny charakter fazy S powoduje, że ulega ona w próżni rozpadowi na austenit o nieznacznie zmienionej stałej sieciowej [32]. Proces długotrwałego wygrzewania również przyczynia się do rozpadu fazy S na  $\text{Cr}_2\text{N}$  i ferryt [63, 67] jak również zamiast ferrytu wykrywany jest martenzyt [68-69].

### 3.2.2. Azotowanie stali ferrytycznej (martenzytycznej)

Martenzytyczna stal odporna na korozję jest powszechnie wykorzystywana do wytwarzania elementów, które wymagają dobrych właściwości mechanicznych i odporności na korozję takich jak: narzędzia skrawające, części zaworów, elementów złącznych. Dla wielu z tych aplikacji zwiększenie twardości powierzchni i odporności na zużycie w wyniku azotowania może stanowić znaczące przedłużenie ich żywotności, a także może wpływać na zwiększenie ich wydajności. W przypadku stali martenzytycznej, badania dotyczące wpływu procesu azotowania na tą stal są ograniczone. Dotyczyły one głównie badań mikrostrukturalnych azotowanej stali AISI 420, prace prowadzone przez Alphonsa [70] oraz Pinedo [71]. Natomiast Sun [72] i Marchev [73] uzyskali pozytywny wpływ azotowania plazmowego stali martenzytycznej typu AISI 410 i 420 na właściwości tribologiczne w różnych warunkach procesu. Odporna na korozję stal ferrytyczna (martenzytyczna) azotowana w temperaturze poniżej  $500^\circ\text{C}$  charakteryzują się obecnością, silnie przesyconego roztworu azotu w sieci  $\text{Fe}\alpha$ . Obecność tej fazy

w warstwie azotowanej stali martenzytycznej obserwował między innymi Kim [74]. Prace prowadzone przez zespół badawczy Kima, odnosiły się do badań mikrostruktury warstw azotowanych plazmowo stali AISI 420 w temperaturze 350 – 500°C, stosując czasy 1 ÷ 16 godzin. Uformowane warstwy charakteryzowały się martenzytyczną strukturą, z tym że przy zachowaniu większego parametru sieciowego, podobnie jak w przypadku „expanded austenite”, taką strukturę nazywano „expanded martensite”. Najwyższą twardość rejestrowano dla temperatury azotowania 400°C i czasu procesu 4 godz., a stosunek twardości do materiału wyjściowego (nie obrobionego) wzrósł czterokrotnie. W przypadku stosowania dłuższych czasów procesu jak i wyższej temperatury, rejestrowano przemianę struktury warstwy z jednofazowej w ferryt z wydzieleniami azotku CrN [74].

Prace prowadzone nad azotowaniem plazmowym stali AISI 410 przez Li i Bella [75] w temperaturze 420, 460 i 500°C przez 20 godzin również wskazywały na tworzenie się „expanded martensite” (rys. 3.4b i c). Analiza XRD pokazała, że wydzielenia azotkowe typu CrN w warstwie azotowanej są identyfikowane, jeżeli temperatura obróbki wynosi 460°C (rys. 3.4c), a ich ilość wzrasta stosownie do wzrostu temperatury procesu.



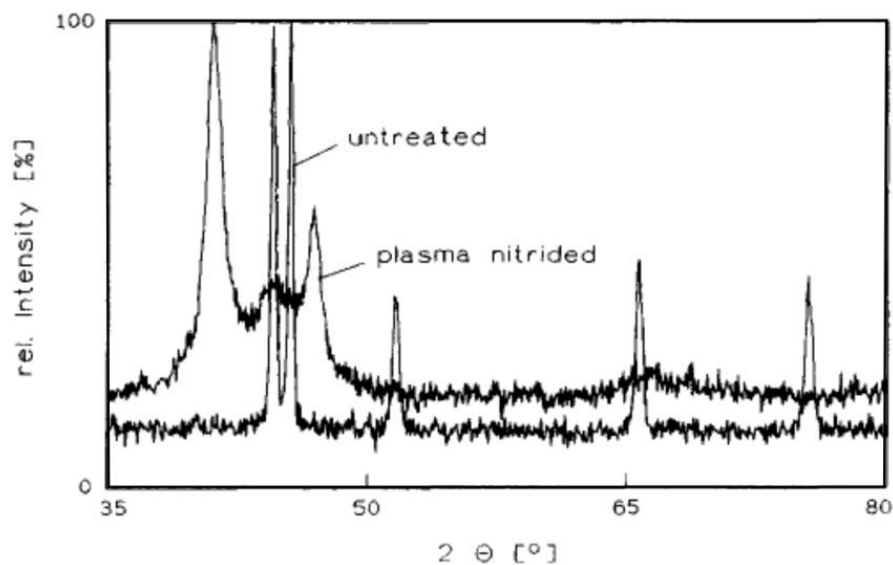
Rys. 3.4. Dyfraktogramy warstw azotowanych plazmowo stali AISI 410 w różnej temperaturze przez 20 godz.: a) stal nieazotowana, b) 420°C, b) 460°C, b) 500°C, CuKα, [75]

### 3.3. Azotowanie stali ferrytyczno-austenitycznej

#### 3.3.1. Stan zagadnienia

Azotowanie stali ferrytyczno-austenitycznej odpornej na korozję i zanieczyszczenia z tym związane (mechanizm tworzenia się warstwy, odpowiednie parametry procesu itd.), są opisane w sposób niedostateczny zarówno w literaturze zagranicznej jak i krajowej.

Jedną z pierwszych publikacji dotyczących tego zagadnienia była praca Menthe i in. [45]. Badali oni proces formowania warstwy azotowanej podczas azotowania plazmowego stali duplex. W efekcie przeprowadzonych badań strukturalnych postawili oni tezę, że w wyniku procesu następuje tworzenie się warstwy azotowanej, która w całej objętości (na ziarnach ferrytu oraz austenitu) zbudowana jest z fazy S (expanded austenite) (rys. 3.10). Stwierdzają również, że formowanie fazy S jest ściśle uwarunkowane składem chemicznym materiału, co oznacza, że na stali zawierająca tylko 13% chromu lub 42% niklu nie można wytworzyć warstw zbudowanych z fazy S.



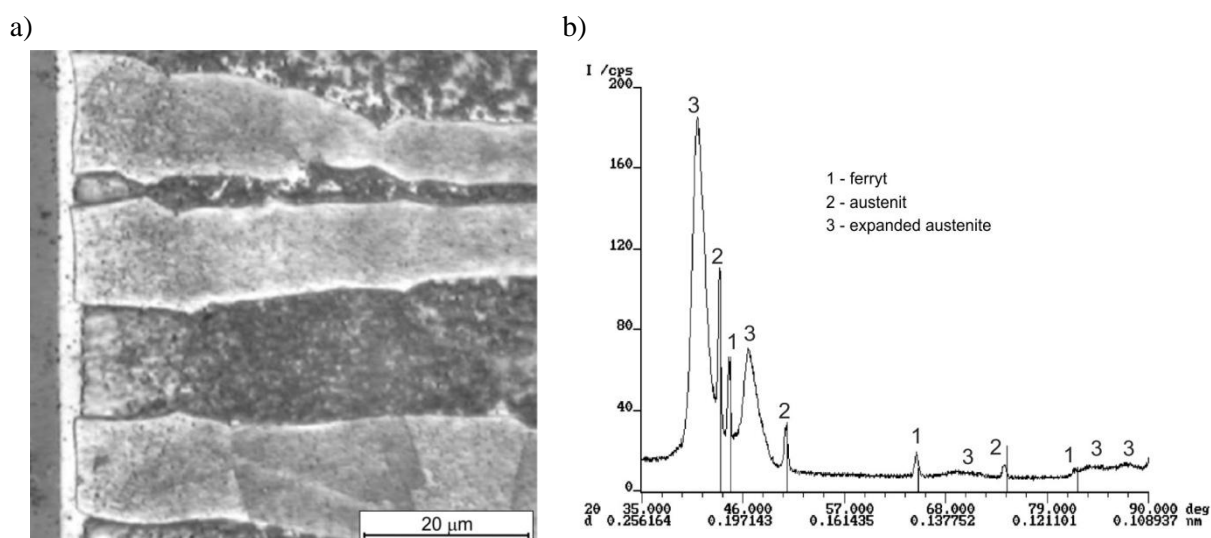
Rys. 3.5. Dyfrakcja rentgenowska warstwy azotowanej plazmowo stali duplex w temperaturze 450°C. Żelazo f.c.c. i b.c.c. uległo transformacji w fazę S [45]

Kolejne badania prowadzone przez Blawerta i in. [58] dotyczyły wpływu obróbki jono-wej (PIII – plasma immersion ion implantation) na mikrostrukturę i właściwości stali duplex (X2CrNiMoN2253) i stali austenitycznej (X6CrNiTi 1810). Wyniki badań rentgenostrukturalnych warstw azotowanych w temperaturze 400°C stali duplex prezentowane w tym artykule, podobnie, jak wcześniej przytaczane rezultaty dotyczące azotowania tej stali, stanowiły podstawę do sformułowania identycznej hipotezy dotyczącej mechanizmu formowania warstwy azotowanej. Stwierdzono, że podczas obróbki dochodzi do przemiany ferrytu w fazę „expan-

ded austenite”. Warstwy azotowane stali ferrytyczno-austenitycznej uformowane w tym procesie w temperaturze 500°C charakteryzowały się refleksami o niskiej intensywności pochodzącymi od fazy S, natomiast warstwa jest głównie zbudowana z ferrytu oraz azotku CrN.

Bławert i in., w dalszych badaniach zajmował się również strukturą i składem fazowym warstw azotowanych pod kątem tworzącej się fazy „expanded austenite” [52]. Autor, stosował obróbkę plazmową w temperaturze 400°C, potwierdzając poprzednią tezę, że wprowadzenie do powierzchni stali duplex azotu powoduje przemianę fazy ferrytycznej w fazę „expanded austenite”. Bławert, zaznacza, że uzyskana faza „expanded austenite” w warstwie azotowanej stali duplex jest fazą metastabilną i może ulegać rozpadowi na ferryt/martenzyt oraz azotek CrN. Zawraca on uwagę, że za proces dekompozycji fazy S odpowiedzialne są pierwiastki stabilizujące austenit, wskazując na nikiel, którego niższa zawartość w stali duplex w porównaniu do stali austenitycznej prowadzi do większej ilości ferrytu/martenzytu i CrN (9%) w porównaniu do stali austenitycznej (1,5%) na skutek rozpadu fazy „expanded austenite”. Przeprowadzone przez jego zespół badania metodą mikroskopii transmisyjnej TEM potwierdziły pojawianie się fazy „expanded austenite” w warstwie azotowanej stali duplex, nie wykazując tworzenia się innych faz.

Teoria odnośnie przemiany ferrytu w „expanded austenite” podczas niskotemperaturowego azotowania stali duplex, była dalej rozwijana przez innych badaczy. Taką samą teorię dotyczącą plazmowego azotowania stali duplex przedstawił Larish i in. [64] bazując na identyfikacji refleksów dyfrakcyjnych z otrzymanych warstw azotowanych (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Mikrostruktura warstwy azotowanej plazmowo stali duplex (350°C, 26 godz.)(a), dyfraktogram warstwy azotowanej plazmowo stali duplex w temperaturze 300°C przez 60 godzin (b)[64]

Zakładają oni, że takie zachowanie spowodowane jest obecnością niklu (4% wag. ), który uczestniczy w przemianie ferrytu w austenit. W temperaturze 350°C, obecność refleksów po-

chodzących od ferrytu nie jest rejestrowana na dyfrakcji rentgenowskiej z powodu przemiany ferrytu w austenit. Natomiast wyższa temperatura obróbki powoduje przemianę austenitu w ferryt i azotek CrN. W temperaturze 500°C, autorzy publikacji obserwowali warstwy azotowane stali duplex, które zbudowane były z ferrytu, azotku CrN oraz azotku  $\gamma'$  – Fe<sub>4</sub>N. Refleksu pochodzącego od fazy austenitycznej nie stwierdzono z powodu grubości warstwy azotowanej

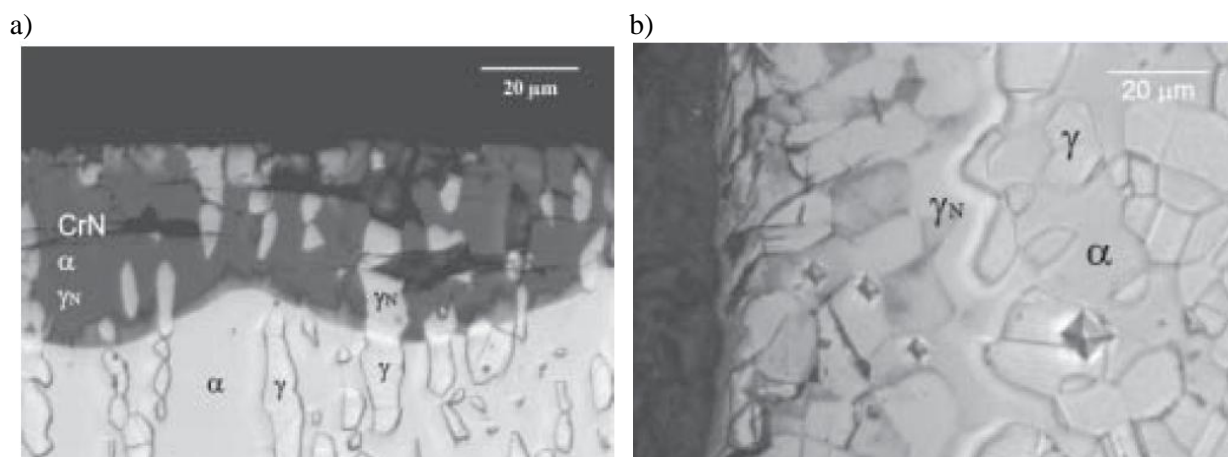
W tej samej pracy, badacze zwrócili uwagę na zróżnicowanie grubości tworzącej się warstwy w zależności od struktury ziarna, na którym tworzyła się warstwa azotowana. Warstwa wytworzona na austenicie była cieńsza od warstwy tworzącej się na ziarnach ferrytu o ok. 1,7  $\mu\text{m}$  (rys. 3.6a). Autorzy tłumaczyli to różną szybkością dyfuzji w ferrycie i austenicie. Różnice w grubości powstającej warstwy potwierdził Kliauga [79], który m.in. prowadził badania nad gazowym azotowaniem stali duplex. Wskazał on na łukowaty charakter warstwy tworzącej się na austenicie, również podając różnice w szybkości dyfuzji azotu jako przyczynę obserwowanego zjawiska.

Teorię o przemianie ferrytu w „expanded austenite” rozwijali dalej Christiansen i in. [76]. Prace prowadzono na dwóch gatunkach stali ferrytyczno-austenitycznej, których nominalne składy chemiczne zostały podane w tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Nominalny skład chemiczny azotowanych gazowo stali duplex [wag.%][76]

<i>Stal</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>inne</i>
AISI 329	1	0,75	23-28	2,5-5	1-2	-
SAF 2507	1,2	0,8	25	7	4	0,3 N

Warstwy azotowane stali AISI 329 w temperaturze 450°C charakteryzują się znaczną grubością. Według autorów, stosowanie temperatury procesu azotowania tego rzędu (450°C) jest zbyt wysokie dla formowania się fazy  $\gamma_N$  (expanded austenite) i jest przyczyną różnic pomiędzy warstwą utworzoną na ziarnach austenitu a warstwą na ferrycie (rys. 3.7b). Obecność ciemnych obszarów w warstwie azotowanej na ziarnach ferrytu (rys. 3.7a), przypisują oni obecności wydzieleni azotku CrN, których rozwój w fazie ferrytycznej (nieobecnych w fazie austenitycznej) jest związany z zawartością chromu w tej fazie. Podwyższona zawartość chromu w fazie ferrytycznej w stosunku do zawartości w austenicie wpływa na szybszy rozwój tych wydzieleni, oraz daje możliwość spójnego zarodkowania azotku CrN w fazie  $\alpha$ , dzięki korzystnej orientacji krystalograficznej pomiędzy azotkiem CrN a ferrytem [76].



Rys. 3.7. Mikrostruktura warstw azotowanych stali duplex: a) AISI 329 /723K /23 godz., b) SAF 2507 /708K /17 godz. [76]

W dalszej części pracy autorzy stwierdzają, że jeżeli proces azotowania prowadzony jest w temperaturze 425°C, wówczas warstwa azotowana (na ziarnach austenitu i ferrytu) zbudowana jest tylko i wyłącznie z fazy  $\gamma_N$  (expanded austenite). (rys. 3.7b) [76].

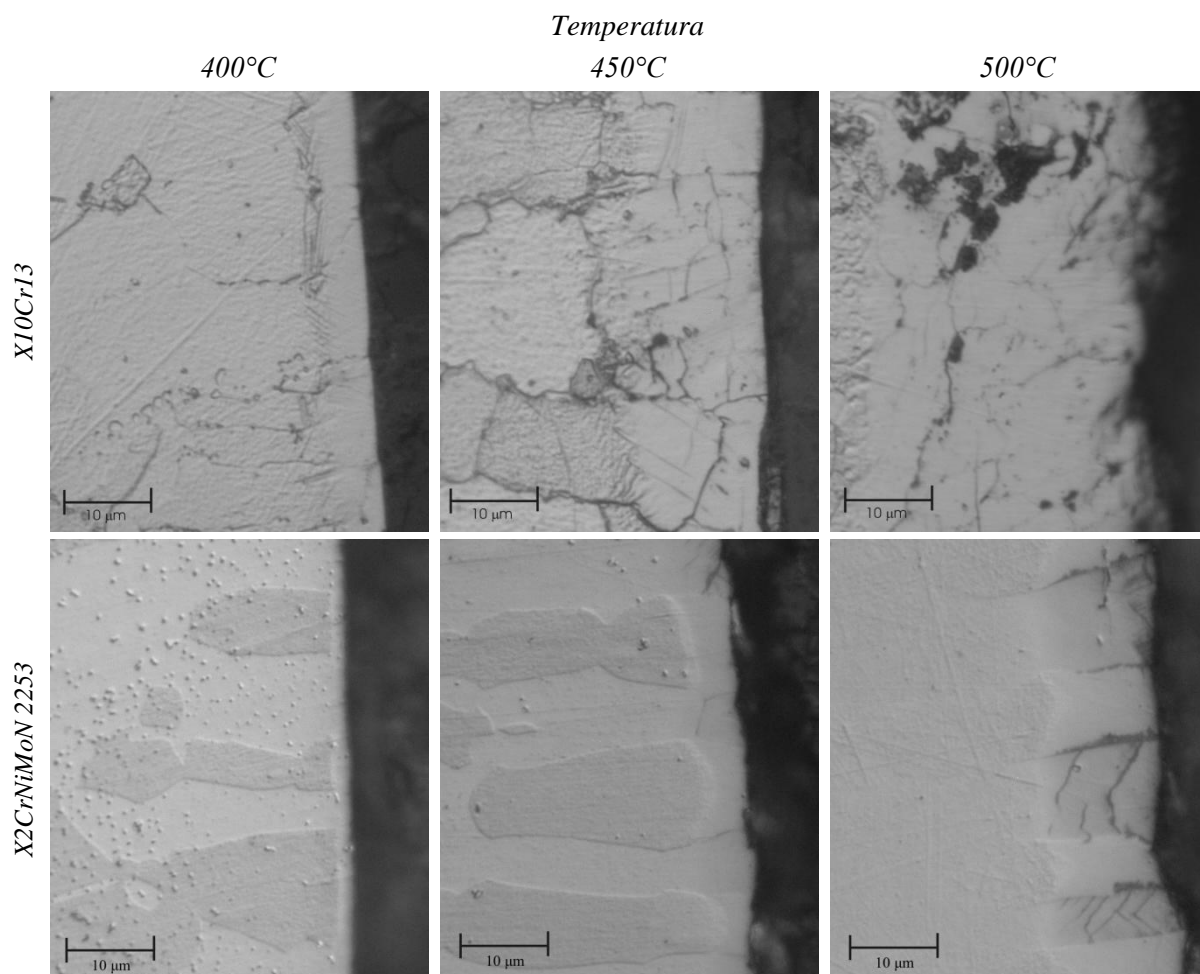
### 3.3.2. Badania własne

Przeprowadzono badania wstępne nad azotowaniem niskotemperaturowym stali duplex i ferrytycznej stali odpornej na korozję. W badaniach tych, skoncentrowano się na wpływie struktury podłoża i warunków procesu obróbki cieplno-chemicznej na budowę fazową otrzymanych warstw. W tym celu procesowi azotowania poddano stal ferrytyczno-austenityczną (X2CrNiMoN 2253) oraz stal ferrytyczną (X10Cr13). Na rysunku 3.8 pokazano przekroje poprzeczne warstw azotowanych otrzymane w różnej temperaturze.

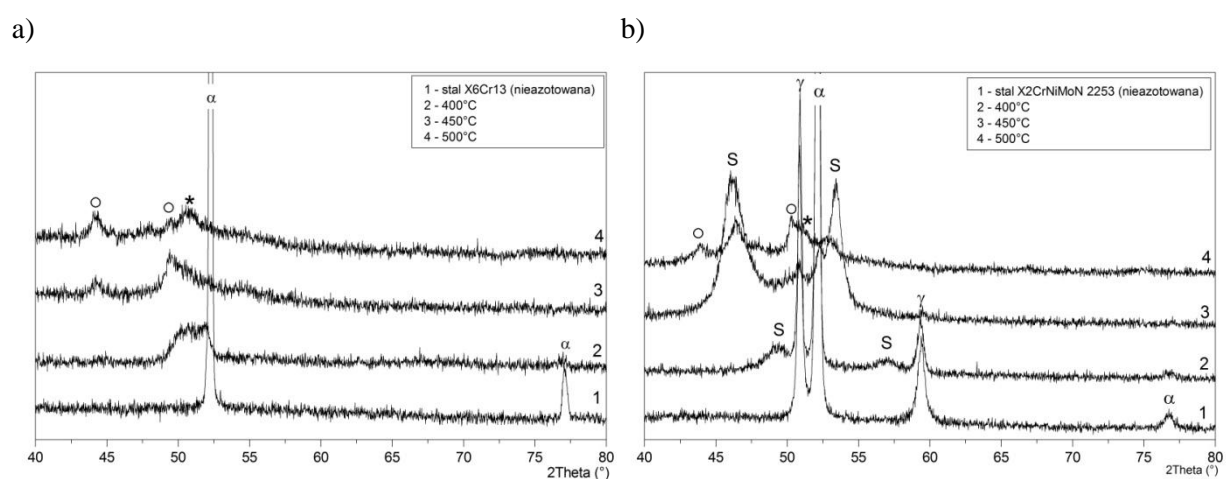
Z prostego porównania grubości warstw, można zauważyć, że szybkość wzrostu warstwy w stali ferrytycznej jest znacznie większa od wzrostu warstwy na stali duplex. W przypadku stali duplex można również zauważyć różną podatność na trawienie obszarów warstwy wytworzonej na ziarnach austenitu i ferrytu. Warstwa tworząca się na ferrycie trawi się nieco mocniej, niż wytworzona na austenicie. Różnica ta jest tym większa im wyższa była temperatura obróbki.

Dyfraktogramy otrzymanych warstw pokazano na rysunku 3.9, wraz z ich identyfikacją fazową.





Rys. 3.8. Mikrostruktura warstw azotowanych na stali ferrytycznej i ferrytyczno-austenitycznej w zależności od temperatury procesu [77]

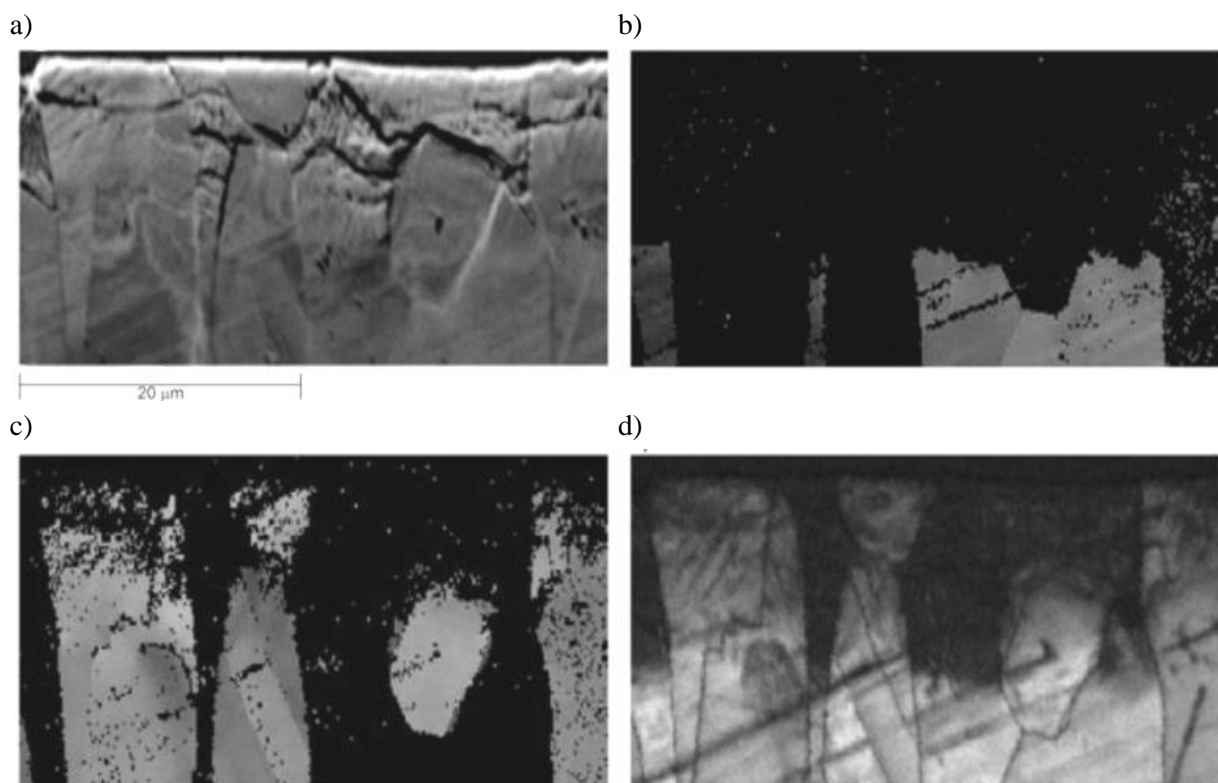


Rys. 3.9. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych gazowo z temperatury z zakresu 400-500°C dla stali: a) ferrytycznej (X10Cr13), b) ferrytyczno-austenitycznej (X2CrNiMoN 2253) [77]

W przypadku warstw azotowanych stali ferrytycznej identyfikacja fazowa była bardzo utrudniona, a wręcz niemożliwa ze względu na charakter występujących refleksów, które cechowała niska intensywność i znaczna szerokość połówkowa. W warstwach azotowanych stali duplex można zaobserwować wyraźne refleksy od fazy „expanded austenite”, szczególnie dobrze widoczne dla warstw azotowanych w temperaturze 450°C (rys. 3.9b).

Jak wynika z danych literaturowych w miejscu występowania refleksów oznaczonych gwiazdką na rys. 3.9 identyfikowana jest faza nazwana „expanded martensite” [74]. Położenie refleksów oznaczonych kółkiem odpowiada azotkowi chromu Cr<sub>2</sub>N i CrN. Dokładna analiza dyfraktogramów otrzymanych dla azotowanej stali duplex, pozwala zauważyć obecność bardzo słabo widocznych refleksów w miejscu odpowiadającym fazie „expanded martensite” jak również refleksy odpowiadające zidentyfikowanym azotkom.

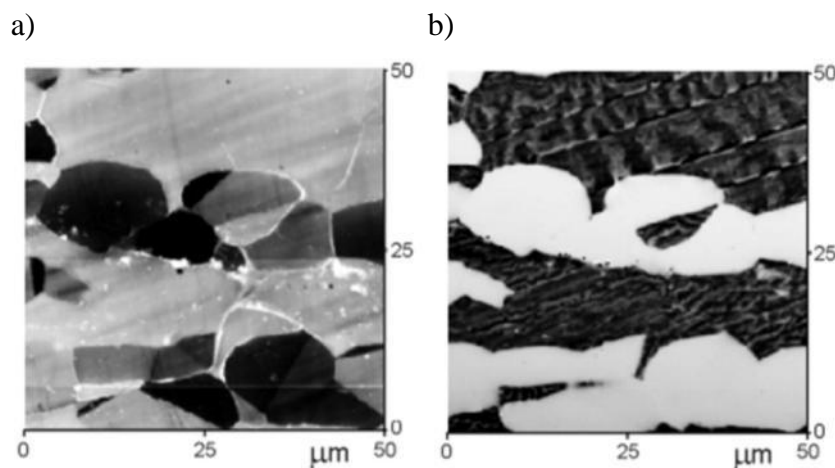
Otrzymane warstwy azotowane stali duplex poddano badaniom z wykorzystaniem techniki dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Uzyskane wyniki pokazano na rys. 3.10. Mapy dopasowania struktury A2 pokazano na rys. 3.10b, a struktury A1 na rys. 3.10c.



Rys. 3.10. Wyniki badań metodą EBSD stali ferrytyczno-austenitycznej po azotowaniu w 450°C, a) obraz warstwy azotowanej (SEM), b) identyfikacja EBSD dla ferrytu, c) identyfikacja EBSD dla austenitu, d) obraz jakościowy warstwy azotowanej z badanego obszaru [77]

Można zauważyć, że możliwa była częściowa identyfikacja struktury w obszarze warstwy nad ziarnami austenitu, która również została zidentyfikowana jako A1. Tego typu efekty obserwowano przy identyfikacji metodą EBSD struktury warstwy wytworzonej na stali austenitycznej [32, 78]. Nie udało się natomiast przeprowadzić identyfikacji struktury w obrębie warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu (rys. 3.10b). Obszar ten charakteryzuje bardzo niska jakość linii Kikuchi widoczna w postaci silnego zaciemnienia na rys. 3.10d, na tak zwanym obrazie jakościowym. Niska jakość linii Kikuchi jest efektem np. wysokiego stanu naprężeń własnych lub znacznego zdefektowania. Jednakże, otrzymana w tych samych warunkach warstwa na ziarnach austenitu jest dość dobrze identyfikowalna tą metodą. Uzyskany wynik sugeruje raczej tworzenie odmiennej struktury, silnie zdefektowanej lub o wysokim stanie naprężeń własnych w tym obszarze warstwy. Biorąc pod uwagę dyfrakcję uzyskaną na tych warstwach, można podejrzewać, że fazą tą jest „expanded martensite”.

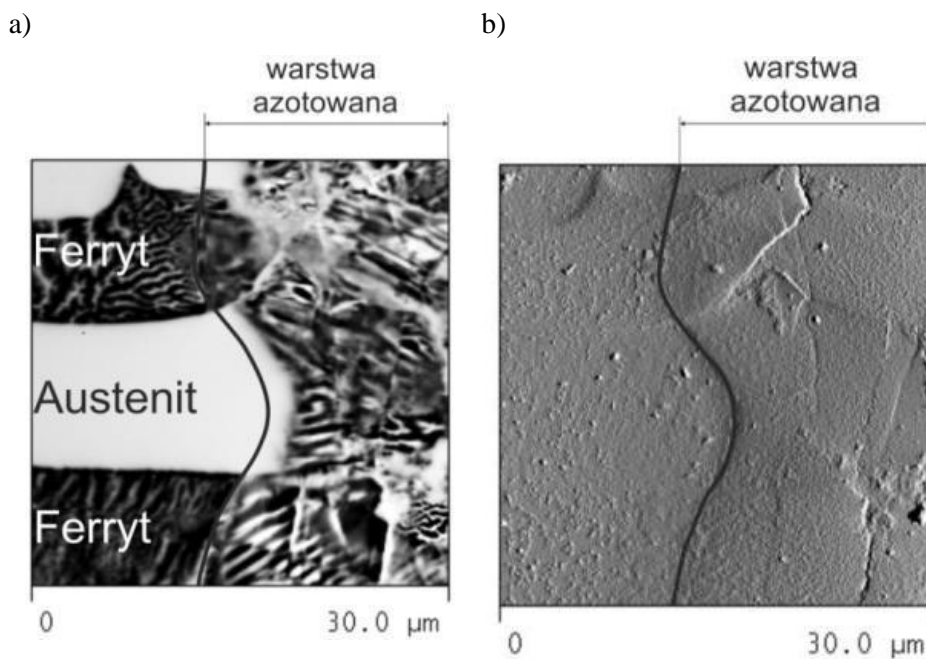
Otrzymane warstwy podano dodatkowym badaniom z wykorzystaniem mikroskopii sił atomowych i magnetycznych (AFM i MFM). W mikrostrukturze stali duplex można wyróżnić obszary magnetyczne i niemagnetyczne odpowiednio dla ziaren ferrytu i austenitu tak jak to pokazano na rys. 3.11. Obszary magnetyczne przy badaniu metoda MFM widoczne są jako ciemne, a niemagnetyczne jako jasne (3.11b).



Rys. 3.11. Obraz z mikroskopu sił atomowych (a) i z mikroskopu sił magnetycznych (b) powierzchni stali duplex. Ciemne obszary na prawym rysunku odpowiadają fazie magnetycznej – ferrytowi [91]

Na rys. 3.12. pokazano przykładowy obraz z badań metodą mikroskopii sił atomowych i magnetycznych. Otrzymane warstwy niezależnie od struktury ziarna na którym zostały wytworzone są magnetyczne. Według danych literaturowych faza S („expanded austenite”) jest magnetyczna [32, 51, 82]. Tworzenie się magnetycznej warstwy na ferrycie, mogłoby potwierdzać teorię przemiany ferrytu w „expanded austenite”. Jednakże, zakładając, że fazą

tworzącą się na ferrytycie jest martenzytem, to można spodziewać się, że jest ona również magnetyczna. Brak jest jednak stosownych danych w literaturze dotyczących magnetyzmu warstw tworzących się w stali ferrytycznej.



*Rys. 3.12. Obraz z mikroskopu sił magnetycznych (a) i mikroskopu sił atomowych (b) wykonany na przekroju poprzecznym naazotowanej stali duplex [92]*

## **4. UZASADNIENIE PROWADZENIA BADAŃ, CEL i TEZA PRACY**

### **4.1. Uzasadnienie przeprowadzenia badań**

Stal dupleks należy do grupy stali o bardzo dużym potencjalnym znaczeniu przemysłowym. Biorąc pod uwagę korzystną kombinację cech mechanicznych i korozyjnych, która cechuje tę stal, jej znaczenie przemysłowe będzie coraz większe. Poważne ograniczenie wykorzystania tej stali stanowi jej relatywnie niska odporność na zużycie tribologiczne oraz niska twardość. Azotowanie niskotemperaturowe jest obiecującą obróbką, której zastosowanie do stali chromowej jest przedmiotem zainteresowania coraz większej liczby zakładów przemysłowych, ze względu na możliwość kształtowania twardych warstw o dobrych właściwościach korozyjnych. Stan wiedzy z zakresu formowania warstwy azotowanej na stali ferrytyczno-austenitycznej jest bardzo ograniczony. Brak jest szczegółowych badań dotyczących mikrostruktury powstającej warstwy. Istniejąca teoria odnośnie tworzenia w warunkach azotowania niskotemperaturowego warstwy zbudowanej wyłącznie z fazy S, nie jest poparta przekonującymi dowodami naukowymi.

Szczególnie obiecująca z punktu widzenia praktycznego wykorzystania tej technologii jest obróbka gazowa. Powstające podczas niskotemperaturowego azotowania fazy są metastabilne i bardzo wrażliwe na przegrzanie. Obróbka jonowa elementów o złożonych kształtach wiąże się z niejednorodnym rozkładem gęstości plazmy w okolicach naroży. To prowadzi do niejednorodności rozkładu temperatury. Dlatego przy stosowaniu obróbek jonowych istnieje bardzo duże ryzyko przegrzania zwłaszcza obszarów naroży, a tym samym doprowadzenie do powstania azotków pogarszających odporność korozyjną warstw. Utrzymywanie natomiast niskiej temperatury obróbki, zabezpieczającej przed ryzykiem przegrzania, prowadzi do zmniejszenia szybkości wzrostu warstwy azotowanej [80]. Obróbka gazowa umożliwia pełną kontrolę temperatury na powierzchni obrabianego elementu, pozwala więc na zminimalizowanie tych ograniczeń.

Istniejące w literaturze hipotezy sugerują, że podczas azotowania stali ferrytyczno-austenitycznej powstaje warstwa zbudowana tylko z fazy S, niezależnie od typu struktury podłoża [45, 52, 58, 64, 76]. Jednakże wstępne badania własne wskazują na powstawanie warstwy o różnej morfologii w zależności od struktury ziarna, na którym zostały wytworzone. Fakt konstytuowania na stali dupleks warstwy azotowanej o zróżnicowanej budowie fazowej, może mieć pierwszorzędowe znaczenie z punktu widzenia wykorzystania tych warstw w warunkach korozyjnych. Zagadnienie to wymaga więc szczegółowych badań.

## 4.2. Teza pracy

Na podstawie analizy literatury oraz dotychczasowych badań własnych sformułowano następującą tezę pracy:

*Podczas niskotemperaturowego azotowania gazowego (poniżej 500°C) stali ferrytyczno-austenitycznej X2CrNiMoN 2253 tworzy się warstwa azotowana o zróżnicowanej morfologii będącej efektem dwufazowej budowy stali, co wywiera decydujący wpływ na zachowanie eksploatacyjne azotowanej stali w warunkach korozyjnych.*

## 4.3. Cel pracy

Zasadniczym celem pracy jest zbadanie wpływu dwufazowej mikrostruktury osnowy stali ferrytyczno-austenitycznej na konstytuowanie warstwy azotowanej podczas obróbki gazowej oraz określenie warunków stosowania niskotemperaturowego azotowania z punktu widzenia właściwości eksploatacyjnych otrzymanych warstw.

Dla realizacji celu głównego określono szereg celów szczegółowych:

- określenie wpływu budowy fazowej podłoża i parametrów azotowania na budowę fazową warstwy azotowanej;
- określenie wpływu parametrów azotowania na kinetykę wzrostu warstwy;
- określenie wpływu morfologii warstw na ich właściwości użytkowe w warunkach środowiska korozyjnego.

#### 4.4. Plan pracy

Dla udowodnienia tak postawionej tezy i dla realizacji celu pracy przygotowano następujący program badań:

- Wytworzenie warstw azotowanych gazowo na stali ferrytyczno-austenitycznej przy określonych parametrach technologicznych procesu (czas, stopień dysocjacji amoniaku, temperatura).
- Określenie wpływu parametrów obróbki (temperatury, czasu i zawartości amoniaku w atmosferze obróbczej) na budowę i kinetykę wzrostu warstwy azotowanej na ziarnach ferrytu i austenitu w stali duplex:
  - badania metalograficzne przy użyciu mikroskopii świetlnej LMA i elektronowej (SEM i TEM),
  - badania składu chemicznego warstwy oraz rozkładu pierwiastków na przekroju warstwy i w podłożu metodą mikroanalizy rentgenowskiej EDS i WDS,
  - badania składu fazowego metodą analizy rentgenostrukturalnej w geometrii Bragg-Brentano (XRD) i stałego kąta padania i (GXR).
- Określenie wpływu mikrostruktury warstwy na jej właściwości użytkowe:
  - badania korozyjne metodą potencjodynamiczną,
  - badania tribokorozyjne w środowisku jonów chlorkowych,
  - badania twardości.

## 5. METODYKA BADAŃ

### 5.1. Materiał podłoża

Jako materiał do badań użyto stal ferrytyczno-austenityczną (X2 CrNiMoN 2253) odporną na korozję o składzie chemicznym podany w tabeli 5.1. O wyborze gatunku stali typu duplex zdecydował zespół cech jej właściwości mechanicznych i korozyjnych, który jest znacznie bardziej korzystny niż w przypadku jednofazowej stali austenitycznej.

Do celów porównawczych procesowi azotowania gazowego poddawano również inne gatunki stali odpornych na korozję, których składy chemiczne zamieszczono w tabeli 5.1.

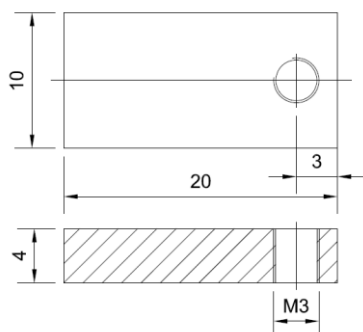
Tabela. 5.1. Skład chemiczny stali stosowanych w procesie azotowania gazowego [% wag]

<i>Materiał podłoża</i>	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Ni</i>	<i>Mo</i>	<i>Mn</i>	<i>Si</i>	<i>Cu</i>	<i>Al</i>
<b>Stal duplex 2205</b> (X2 CrNiMoN 22-5-3)	0,03	22,09	5,22	2,72	1,83	0,34	-	-
<b>0H13</b> (X10Cr13)	0,09	12,44	0,35	-	0,52	0,43	-	-
<b>0H17</b> (X6Cr17)	0,07	16,9	0,15	-	0,14	0,29	-	-
<b>17-4PH</b> (X5CrNiCu 17-4-4)	0,07	17,1	4,3	-	1	-	4,5	-
<b>H24JS</b> (X10CrAlSi24)	0,11	22,9	0,3	-	0,39	0,6	-	1,3

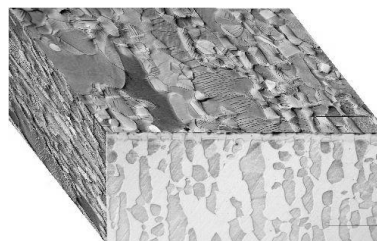
#### 5.1.1. Wykonanie próbek do badań

Próbki w kształcie prostopadłościanów o wymiarach pokazanych na rys. 5.1a były wycinane z blachy metodą obróbki mechanicznej w ten sposób, że dłuższa krawędź była równoległa do kierunku walcowania.

a)



b)



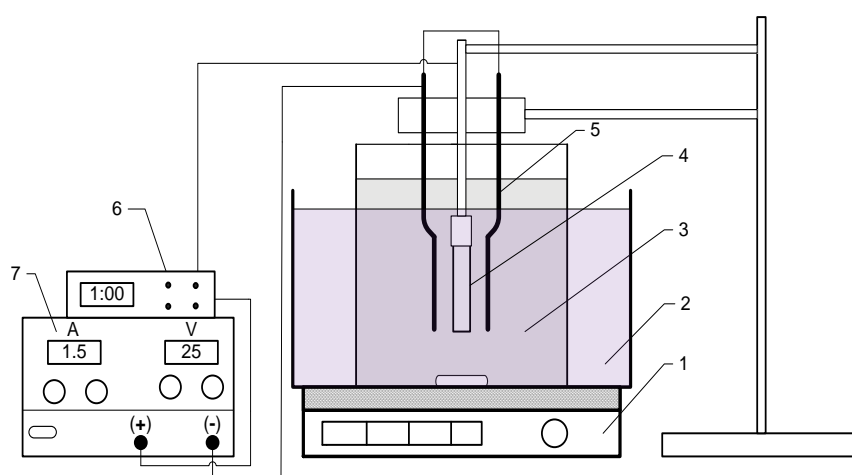
Rys.5.1. Kształt i wymiary próbek użytych do badań (a) oraz widok ułożenia ziaren austenitu i ferrytu stali ferrytyczno-austenitycznej w próbkach poddanych azotowaniu (b)



Wówczas ziarna ferrytu i austenitu stali duplex były ułożone tak jak to pokazano na rys. 5.1b (prostopadle do powierzchni). Ten sposób ułożenia ziaren pozwalał na dokładną obserwację kinetyki procesu azotowania w zależności od rodzaju podłoża.

### 5.1.2. Przygotowanie powierzchni próbek

Materiał w postaci próbek do badań, po przeprowadzonej obróbce mechanicznej (frezowanie, szlifowanie) poddany został kolejnemu zabiegowi szlifowania wykańczającego wstępnie na papierach o ziarnistości 240 i 400, a następnie proces prowadzono na zawieszonych diamentowych o granulacji (9, 3 i 1 $\mu$ m). W kolejnym etapie próbki polerowano zawiesiną Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o stopniu dyspersji 0,05 $\mu$ m.



Rys.5.2. Schemat stanowiska do procesu elektropolerowania: 1 – mieszadło magnetyczne, 2 – naczynie z chłodziwem, 3 – elektrolit, 4 - próbka, 5 - elektrody, 6 – urządzenie sterujące, 7 – zasilacz

Celem usunięcia zgniotu, powstałego w wyniku szlifowania mechanicznego po uprzednim odtłuszczeniu i wymyciu w myjce ultradźwiękowej, próbki poddano polerowaniu elektrochemicznemu na specjalnie zaprojektowanym stanowisku, którego schemat ideowy pokazano na rys. 5.2. Stosowane elektrolity oraz wartości parametrów procesu elektropolerowania, przy których uzyskano najlepsze efekty elektropolerowania, dla konkretnych gatunków stali zestawiono w tabeli 5.2. Zmierzoną wartość chropowatości po procesie elektropolerowania przedstawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.2. Zastosowane parametry w procesie elektropolerowania oraz skład chemiczny stosowanego elektrolitu

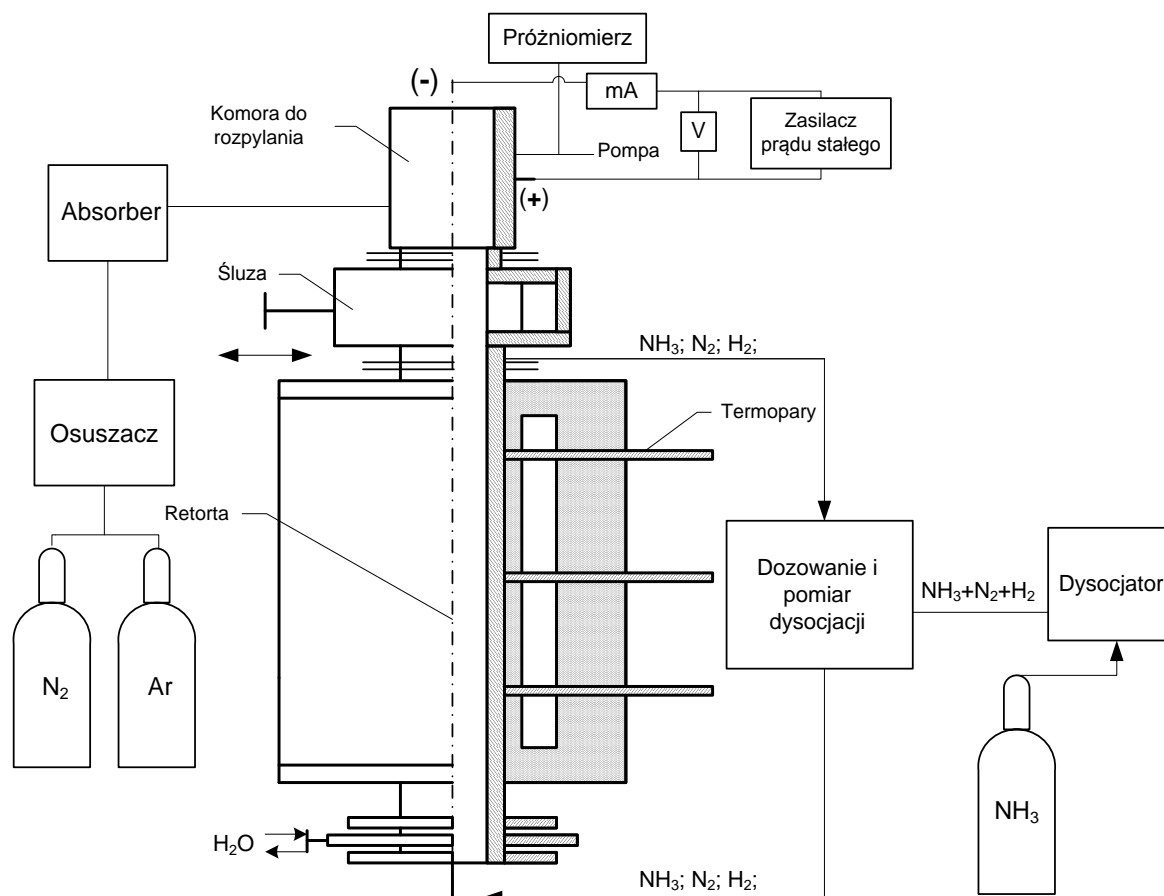
Materiał podłoża	Parametry procesu elektropolerowania				Skład chemiczny zastosowanego elektrolitu
	$T [^{\circ}C]$	$I [A]$	$U [V]$	$t [min]$	
<b>Stal duplex</b> (X2CrNiMoN 22-5-3)	-21 ÷ -23	1,5 ÷ 2	25	1	$HClO_4$ (30 %) – 200cm <sup>3</sup> $C_2H_5OH$ -700 cm <sup>3</sup> Gliceryna -100 cm <sup>3</sup>
<b>0H13</b> (X10Cr13)	-18 ÷ -23	0,6 ÷ 0,9	10	1	$HClO_4$ – 100cm <sup>3</sup> $C_2H_5OH$ -75 cm <sup>3</sup> Eter -175 cm <sup>3</sup>
<b>0H17</b> (X10Cr17)	-24 ÷ -28	0,8 ÷ 1,05	10	1	
<b>17-4 PH</b> (X5CrNiCu 17-4-4)	-18 ÷ -21	1 ÷ 1,25	10	1	
<b>H24JS</b> (X10CrAlSi24)	-23 ÷ -26	0,5 ÷ 0,8	10	2	

Tabela 5.3. Zmierzona wartość chropowatości  $Ra$  [ $\mu m$ ] dla badanych gatunków stali po procesie elektropolerowania.

Materiał podłoża	$Ra$ [ $\mu m$ ]
<b>Stal duplex</b> (X2CrNiMoN 22-5-3)	0,05
<b>0H13</b> (X10Cr13)	0,05
<b>0H17</b> (X10Cr17)	0,05
<b>17-4 PH</b> (X5CrNiCu 17-4-4)	0,07
<b>H24JS</b> (X10CrAlSi24)	0,06

## 5.2. Stanowisko robocze do procesu azotowania

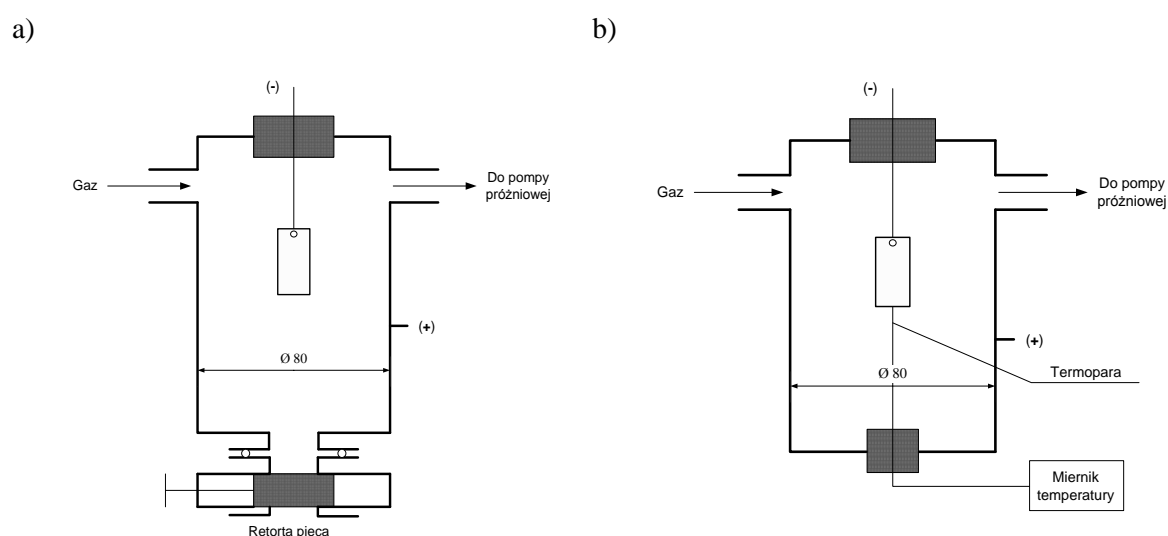
Warstwy azotowane były wytwarzane w procesie azotowania gazowego, który przeprowadzony był rozpylaniem jonowym. W tym celu procesy obróbki cieplno-chemicznej prowadzone były na specjalnie zaprojektowanym stanowisku badawczym (rys. 5.3), które pozwalało na połączenie procesu jonowego oraz gazowego.



Rys.5.3. Schemat ideowy stanowiska do azotowania gazowego

Proces rozpylania jonowego odbywał się w osobnej komorze (rys. 5.4). Przed właściwym procesem rozpylania, komora była odpompowywana do osiągnięcia próżni rzędu 1 Pa, a następnie płukana gazem rozpylającym. Jako gaz rozpylający stosowano wodór o czystości 5.0. Gaz przed wpuszczeniem do komory, w której prowadzony był proces rozpylania jonowego, przepuszczano przez dodatkowy układ pułapek tlenowych Supelpure-O firmy Sigma-Aldrich absorbujących tlen do poziomu < 0,5 ppm. Następnie próbkę przenoszono przez słuzę do retorty pieca wypełnionej gazem roboczym o zadanej temperaturze (rys. 5.4).

Istotnym elementem, który zastosowano w budowie pieca do obróbki cieplno-chemicznej jest kwarcowa retorta (o objętości  $0,12 \text{ m}^3$ ), która skutecznie wyeliminowała proces dysocjacji amoniaku na jej ściankach pozwalając tym samym na pełną kontrolę parametrów procesu azotowania. Żądany stopień dysocjacji amoniaku, podyktowany wymaganiami procesu, uzyskiwano w zewnętrznym dysocjatorze. Tak przygotowaną mieszanekę ( $\text{NH}_3 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \frac{3}{2} \text{H}_2$ ) wprowadzano z dysocjatora do retorty pieca rurowego, w której prowadzono właściwy proces azotowania gazowego. W trakcie procesu azotowania kontrolowano przepływ liniowy gazu oraz za pomocą dysocjometru gazy wylotowe, co pozwalało na regulację stopnia dysocjacji amoniaku. Temperatura procesu kontrolowana była w zakresie rzędu  $\pm 2^\circ\text{C}$  za pomocą układu termopar Fe-Konstantan w strefie grzejnej pieca.



Rys. 5.4. Przystawka do pieca do obróbki cieplno-chemicznej umożliwiająca rozpylanie jonowe a) układ zamontowany na piecu b) komora służąca do rozpylania jonowego z możliwością pomiaru temperatury

### 5.3. Uwarunkowania technologiczne procesu azotowania

W celu zbadania wpływu struktury osnowy stali ferrytyczno-austenitycznej X2CrNiMoN 22-5-3 na morfologię i kinetykę wzrostu warstw azotowanych podczas obróbki gazowej przeprowadzono szereg eksperymentów, które miały na celu umożliwienie dobrania odpowiednich parametrów procesu (czas, stopień dysocjacji amoniaku, temperatura, rodzaj gazu użytego w procesie rozpylania jonowego).

### **Warunki rozpylania jonowego**

Rozpylanie jonowe jest złożonym procesem w wyniku, którego na powierzchni obrabianego detalu występuje cały szereg zjawisk fizyko-chemicznych. Proces rozpylania jonowego prowadzi do usuwania zaadsorbowanych zanieczyszczeń jak i usuwa z powierzchni warstwę związków np. W postaci tlenków. W wyniku rozpylania jonowego generowane są defekty punktowe poprzez oddziaływanie naładowanych cząstek z powierzchnią oraz następuje wbudowywanie atomów gazu, który zastosowano w procesie rozpylania, w bombardowaną powierzchnię. Taki charakter oddziaływania jonów z powierzchnią wiąże się ze wzrostem temperatury podłoża. Charakterystycznym zjawiskiem fizycznym, które ma miejsce w początkowym stadium rozpylania jest obecność lokalnych wyładowań łukowych, które powodują miejscowe zmiany jednorodności struktury materiału podłoża. Stąd podczas wstępnej aktywacji powierzchni stosuje się tzw. „wyiskrzanie”, które ma na celu usunięcie zaadsorbowanych zanieczyszczeń z materiału podłoża, które powodują powstawanie wyładowań łukowych, które pogarszają stan obrabianej powierzchni [13].

Prace, prowadzone w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, nad wstępną aktywacją powierzchni przed procesem azotowania gazowego stali odpornej na korozję pod kierunkiem dr hab. inż. prof. ZUT Jolanty Baranowskiej pozwoliły na dobranie wartości parametrów rozpylania jonowego (czas, gęstość prądowa, napięcie) (tabela 5.4.) [32].

Przeprowadzono badania wstępne mające określić zasadność stosowania wodoru lub azotu jako gazu rozpylającego. Stwierdzono, korzystniejszy wpływ wodoru na budowę fazową warstwy azotowanej i jej właściwości [91, 93-94]

*Tabela 5.4. Warunki obróbki aktywującej stosowane w badaniach wstępnych przed procesem azotowania gazowego*

<b>Material podłoża</b>	<b>Parametry procesu rozpylania jonowego</b>				
	<b>Gęstość prądowa</b> [mA/cm <sup>2</sup> ]	<b>Czas</b> [min]	<b>Ciśnienie</b> [Pa]	<b>Napięcie</b> [kV]	<b>Atmosfera rozpylająca</b>
Stal duplex X2CrNiMoN22-5-3	3	15	3÷5	1,35	plazma wodorowa

### Warunki obróbki cieplno-chemicznej

Zbadano wpływ parametrów obróbki gazowej (temperatura, czas, atmosfera azotująca) na kinetykę wzrostu warstwy azotowanej i jej morfologię. Parametry obróbki cieplno-chemicznej zostały dobrane na podstawie wstępnych wyników badań oraz dokładnej analizy danych literaturowych (tabela 5.5.). Obróbka cieplno-chemiczna prowadzona była głównie w zakresie temperatur 400÷500°C ponieważ w tym zakresie tworzy się istotna z punktu widzenia właściwości mechanicznych i odporności korozyjnej warstwa azotowana na stali duplex.

Tabela 5.5. Parametry procesu azotowania gazowego, jak i obróbki aktywującej stosowane w badaniach wstępnych

Material podłoża	Temperatura [°C]	Atmosfera azotująca [% NH <sub>3</sub> ]	Obróbka aktywująca	Czas [godz.]
Stal duplex (X2CrNiMoN 22-5-3)	400	100 i 50	plazma wodorowa	3
		50		5
	450	100 i 50		3
		50		5
	500	100 i 50		3
		80		5

Tabela 5.6. Parametry doświadczenia wg planu Hartleya

Zmienne wejściowe X <sub>k</sub>	X <sub>k</sub> (min-max)	X <sub>k</sub>				
		-1.732	-1	0	+1	+1.732
X <sub>1</sub>	400÷550	400	430	475	520	550
X <sub>2</sub>	0÷0,8	0,8	0,65	0,4	0,15	0
X <sub>3</sub>	3÷12	3	5	7,5	10	12

X<sub>1</sub> – temperatura, X<sub>2</sub> – stopień dysocjacji, X<sub>3</sub> – czas azotowania

Dla celów porównawczych przeprowadzono szereg procesów azotowania gazowego na stali ferrytyczno-austenitycznej w temperaturach poniżej 400°C (350°C) i powyżej 500°C (520, 550°C) stosując różne składy atmosfer azotujących (tabela 5.7). Uzyskane wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na zaplanowanie eksperymentu, w którym punkty pomiarowe przyjęto dla trzech zmiennych wejściowych: temperatura (X<sub>1</sub>), stopień dysocjacji (X<sub>2</sub>) i czas (X<sub>3</sub>) azotowania wg planu Hartleya (tabela 5.6). Zdecydowano się na plan Hartleya ponieważ wykazuje on cechę quasi-optimalności D, będąc jednocześnie szczególnie efektywnym planem, a w praktycznych zastosowaniach posiada cechę kompozycyjności [83].

Tabela 5.7. Parametry procesu azotowania zastosowane w doświadczeniu

Zmienne wejściowe $X_k$	$X_k$			Parametry obróbki		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	Temperatura [°C]	Stopień dysocjacji	Czas [godz.]
1	-1	-1	+1	430	0,65	10
2	+1	-1	-1	520	0,65	5
3	-1	+1	+1	430	0,15	10
4	-1.732	+1	-1	400	0,15	5
5	+1.732	0	0	550	0,4	7,5
6	0	0	0	475	0,4	7,5
7	0	-1.732	0	475	0,8	7,5
8	0	+1.732	0	475	0	7,5
9	0	0	-1.732	475	0,4	3
10	0	0	+1.732	475	0,4	12
11	0	0	0	475	0,4	7,5

Do doboru odpowiedniej postaci równania zastosowano metodę regresji krokowej przy zadanym poziomie istotności  $\alpha=0,05$ . Obliczenia wykonane zostały na zmiennych wejściowych (tabela 5.7.) sprowadzonych do postaci standaryzowanej w przedziale wartości  $<0,5 \div 1,5>$  zgodnie z zależnością (5.1):

$$X_{istand} = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} + 0,5 \quad (5.1)$$

gdzie:

$X_{min}, X_{max}$  – wartości minimalne i maksymalne z badanego przedziału

$X_{istand}$  – wartość zmiennej standaryzowanej

$X_i$  – wartość rzeczywista zmiennej

Badano również wpływ wybranych parametrów obróbki gazowej na morfologię i właściwości warstw azotowanych na stali ferrytycznej. W tym przypadku również jako obróbkę aktywującą stosowano wodór.

#### 5.4. Badanie mikrostruktury i właściwości warstwy azotowanej

##### *Mikrostruktura*

Mikrostrukturę otrzymanych warstw w procesie azotowania gazowego na stali ferrytyczno-austenitycznej, ferrytycznej jak i utwardzanej wydzieleniowo badano na zglądach poprzecznych (prostopadłych do kierunku walcowania). Zgłady poddano szlifowaniu oraz polerowaniu. W celu ujawnienia mikrostruktury warstw azotowanych trawiono je chemicznie wodą królewską (HCl, HNO<sub>3</sub> w stosunku objętościowym 3:1). Rejestrację obrazu wykonywano na mikroskopie świetlnym Epiphot 200 i MM-40 (sprzężonego z kamerą cyfrową i wykorzystujący oprogramowanie do cyfrowej obróbki obrazu Lucia 5.0.) firmy Nikon. Oba mikroskopy miały możliwość obserwacji powierzchni zglądu z wykorzystaniem kontrastu Nomarskiego.

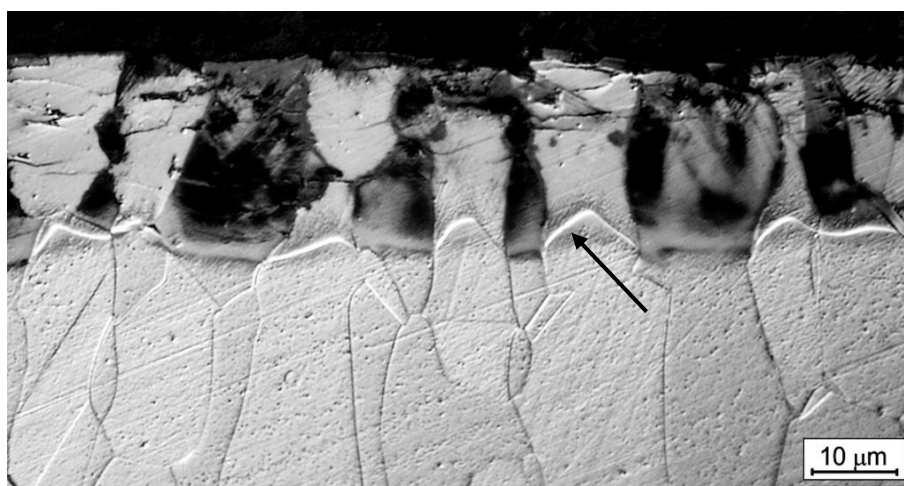
W badaniach mikrostruktury warstw azotowanych stosowano metodę skaningowej mikroskopii elektronowej. W tym celu posługiwano się mikroskopem Joel JSM-6100 z katodą wolframową. Analizę składu chemicznego pierwiastków wykonano metodą WDS (Wavelength Dispersive Spectrometry) i EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Mikroanalizę rentgenowską metodą WDS przeprowadzono przy użyciu przystawki do mikroskopu JSM-6100, firmy Noran Instruments z systemem IBEX. Analiza azotu wykonana została przy napięciu przyspieszającym 10 kV oraz prądach wiązki 15 ÷ 30 nA. Jako wzorca użyto azotku boru BN atestowanego przez firmę SPI Supplies. Stosowany wzorec był zintegrowany z puszką Faradaya, co umożliwiała pomiar prądu wiązki. Analizę zawartości Fe, Cr, Ni, Mo, Si wykonano metodą EDS z wykorzystaniem przystawki firmy Oxford z systemem LINK ISIS 300. W badaniach stosowano napięcia przyspieszającego rzędu 20 kV oraz prądu wiązki o natężeniu 0,45 ÷ 1,5 nA (mniejsze wartości prądu – analiza punktowa, większe – analiza liniowa).

Do oceny rozmieszczenia składników fazowych (magnetyczny – ferryt i niemagnetyczny – austenit) w badaniach wstępnych wykorzystano mikroskop sił atomowych (AFM) i sił magnetycznych (MFM) – Nanoscope IIIa MultiMode (Digital Instruments).



### ***Pomiar grubości warstw azotowanych***

Grubość warstw azotowanych na stali ferrytyczno-austenicycznej pomierzono metodą mikroskopową na ich przekrojach poprzecznych. W tym celu posłużono się mikroskopem optycznym (Nikon MM-40) sprzężonym z kamerą cyfrową podłączoną do komputera, na którym zostało zainstalowane oprogramowanie do analizy obrazu (LUCIA 5.0). Wykonano po trzydzieści pomiarów grubości warstwy azotowanej utworzonej na podłożu ferrytycznym i austenicycznym dla każdej z badanych próbek. Na rys. 5.5 (patrz strzałka) pokazano charakterystyczny łukowaty kształt warstwy, z którego wynika różna jej grubość w zależności od podłoża na jakim została wytworzona. W celu określenia kinetyki procesu azotowania gazowego stali ferrytyczno-austenicycznej przyjęto uśrednioną wartość grubości warstwy azotowanej.



Rys. 5.5. Widok warstwy azotowanej stali duplex w temperaturze 475°C w atmosferze 60%  $NH_3$  i czasie procesu 7,5 godz.

### ***Budowa fazowa***

Budowę fazową warstw azotowanych określono za pomocą metod dyfrakcji rentgenowskiej (XRD i GXR) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM).

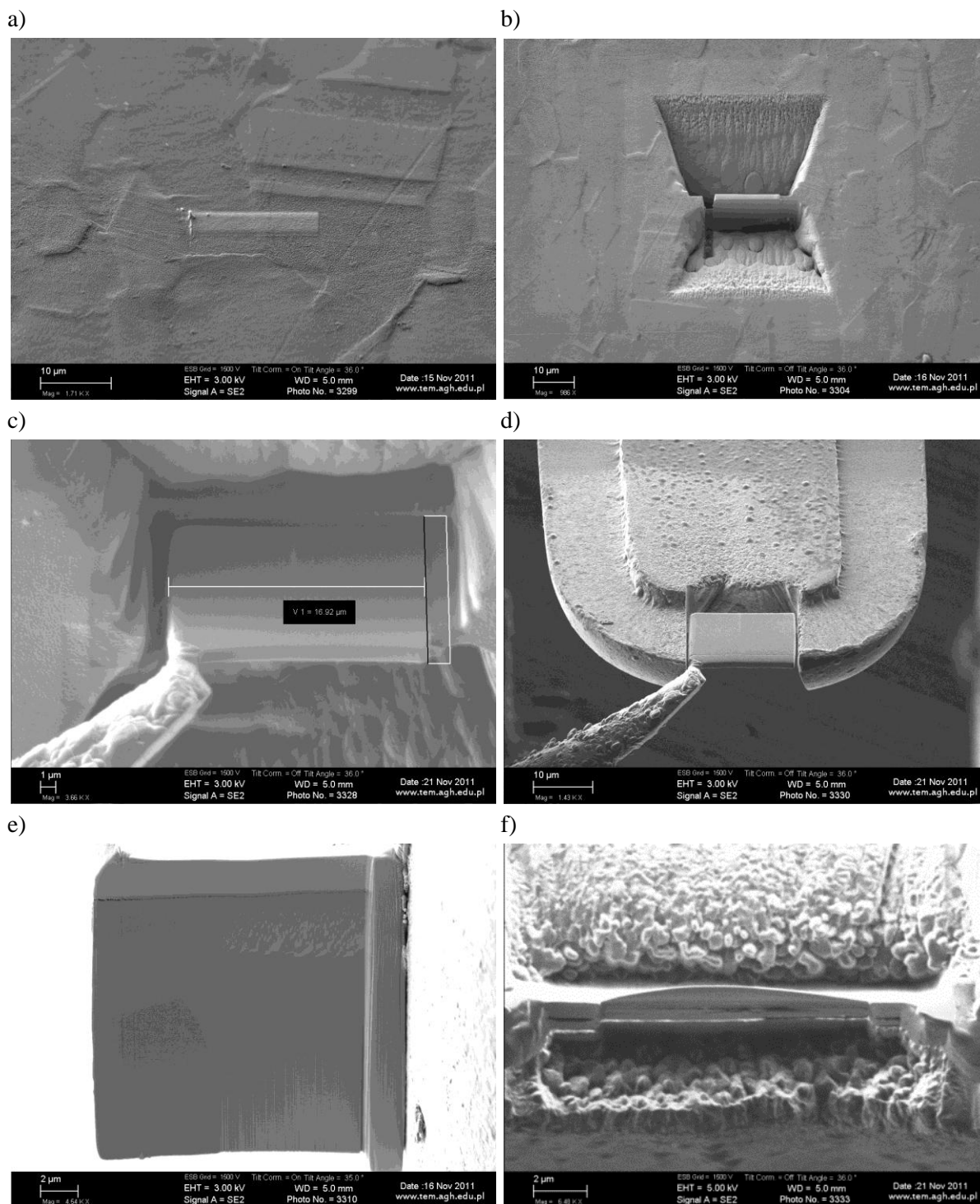
Badania rentgenostrukturalne przeprowadzono na dyfraktometrze X'Pert firmy Philips z promieniowaniem lampy kobaltowej ( $CoK\alpha$ ) filtrowanej żelazem. W badaniach stosowano technikę Bragg – Brentano (XRD) oraz geometrię stałego kąta padania (GXR), którego wartość odpowiednio wynosiła  $\omega$ : 2°, 3° i 5°. Metoda GXR umożliwia zachowanie stałej głębokości wnikania wiązki rentgenowskiej dla stosunkowo dużego zakresu kąтового ( $10^\circ < \theta < 80^\circ$ ) przy czym kąt padania  $\omega$  powinien być mniejszy od 10°. Identyfikację fazową przeprowadzono z wykorzystaniem oprogramowania X'Pert High Score firmy Philips z kartoteką JCPDS o aktualności na rok 2001.

Badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) wykonano na przekrojach poprzecznych do warstwy azotowanej z wykorzystaniem cienkich folii. Ze względu na trudności w przygotowaniu folii tradycyjnymi metodami, zdecydowano się na wykorzystanie techniki wycinania FIB (ang. Focused Ion Beam). W początkowym etapie przygotowania folii, na próbkę naniesiono warstwę platyny w celu ochrony powierzchni warstwy azotowanej (rys. 5.6a) przed bombardowaniem powierzchni jonami Ga. W następnym etapie przygotowania wykorzystując strumień jonów Ga, ściemniano próbkę z jednej i drugiej strony naniesionego na powierzchni paska platyny (rys. 5.6b i c). W następnym kroku oddzielono wyciętą próbkę od reszty materiału i za pomocą ramienia do, którego próbka została przyspawana, przeniesiono ją i zamocowano w na płytce molibdenowej, gdzie kontynuowano proces ściemniania jonami Ga po obu stronach próbki (rys. 5.6d i e). Obróbkę jonową (FIB) prowadzono na próbkach azotowanych w temperaturze 400°C w dwóch różnych atmosferach azotujących (100 i 50%  $\text{NH}_3$ zdys).

Mimo zastosowania tej zaawansowanej techniki preparatyki, nie udało się uzyskać próbki, gdyż stan naprężeń w warstwie wierzchniej był tak duży, że po wycięciu próbka odkształcała się w uchwycie, uniemożliwiając dalsze ściemnianie folii (rys. 5.6f)

W związku z powyższym zmodyfikowano konwencjonalną metodę przygotowania cienkich folii z przekroju poprzecznego i zastosowano ściemniarkę jonową. Sposób przygotowania cienkich folii, które posłużyły do wykonania badań elektronomikroskopowych podano poniżej (rys. 5.7).

Za pomocą piły wyposażonej w tarczę diamentową wycięto próbki o wymiarach 1 mm×2 mm×10 mm. Próbki oczyszczono w acetonie i alkoholu etylowym oraz sklejkono powierzchnią warstw do siebie, używając kleju Epoxy G1 firmy Gatan. Następnie za pomocą papierów ściernych zeszlifowano boczne krawędzie w celu uzyskania próbki w kształcie walca o średnicy ok. 2 mm. Tak przygotowaną próbkę umieszczono w tulejce o średnicy zewnętrznej 3 mm i średnicy wewnętrznej 2,8 mm, wykonanej ze stopu CuZn i przyklejono do tulejki za pomocą kleju Epoxy G1. Z tulejki wycięto krążki o grubości 1-1,5 mm używając piły diamentowej, które następnie ściemniano na papierze ściernym o gradacji 1200  $\mu\text{m}$  do uzyskania grubości około 80  $\mu\text{m}$ . W tak przygotowanych krążkach wykonano sferyczne zagłębienie za pomocą dimplera firmy GATAN przy obciążeniu 1 g. Cienkie folie ściemniano następnie w ściemniarce jonowej PIPS (ang. precision ion polishing system) firmy GATAN do momentu uzyskania perforacji.

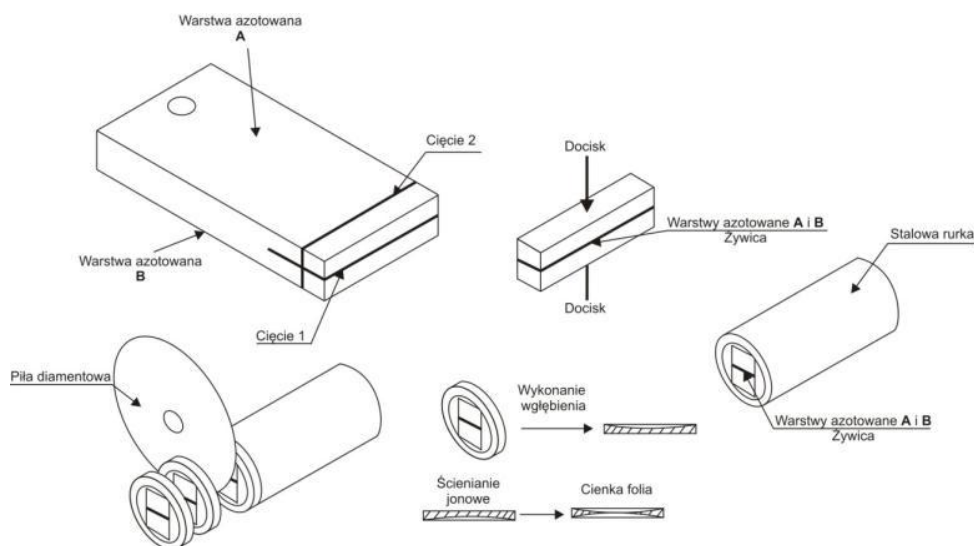


Rys. 5.6. Zdjęcia przedstawiające kolejne etapy przygotowania cienkiej folii warstwy azotowanej w temperaturze 400°C (50% NH<sub>3</sub>, 3h) stali ferrytyczno-austenitycznej

Badania mikrostruktury warstwy azotowanej i podłoża przeprowadzono za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) firmy JEOL – JEM2010-ARP na cienkich foliach z przekroju poprzecznego. Identyfikację składników mikrostruktury wykonano metodą selektywnej dyfrakcji elektronów (SAED, ang. selected area electron diffraction). Analizę dyfraktogramów elektronowych przeprowadzono przy użyciu programu kompute-

rowego JEMS (Java Electron Microscopy Software) [89]. Do analizy składu chemicznego wykorzystano spektroskopię promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (STEM-EDS). Podczas badań EDS nie analizowano zawartości pierwiastków lekkich, C i N.

Badania przeprowadzono w Katedrze Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie.



Rys. 5.2.10. Sposób przygotowania cienkiej folii z przekroju poprzecznego przez warstwę azotowaną

### ***Właściwości eksploatacyjne***

Badania twardości prowadzono metodą Vickers'a na twardościomierzu LM-247AT firmy Leco stosując obciążenie robocze 10 g i czas 10 sekund. Pomiary twardości prowadzono zgodnie z obowiązującą normą PN-EN ISO 6507-1. Pomiary wykonano na przekrojach poprzecznych warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej mierząc twardość na ziarnach ferrytu jak i austenitu. Zmierzone wielkości twardości odczytywano za pomocą programu AMH 43, który był sprzężony z twardościomierzem.

Badania odporności na zużycie ścierne metodą kulka-tarcza dla ruchu posuwistozwrotnego przeprowadzono na urządzeniu TRN S/N 18–324 firmy CSM Instruments z systemem TriboX v.2.96, który umożliwiał równoczesną rejestrację współczynnika tarcia. Powierzchnia badana stanowiła tarczę, natomiast przeciwpróbkę (kulka) ze spieku tlenku glinu ( $Al_2O_3$ ) o średnicy 6 mm, twardości 1800 HV i chropowatości  $Ra=0,025\mu m$ . Zastosowane obciążenie przeciwpróbki w prowadzonych badaniach odporności na zużycie wynosiło od 0,5 – 5N, prędkość liniowa 3cm/s, droga 100 – 4500 m. Obciążenie dobrano na podstawie teorii Hertza dla obliczeń naprężeń kontaktowych nie przekraczających 1000 Pa. W celu określenia wielkości stałej szybkości zużycia  $K [m^3/N\cdot m]$ , próbki po badaniach poddawane były pomiarom długości wytarcia, którą mierzono na mikroskopie optycznym (Nikon

MM-40) ze specjalnym stolikiem pomiarowym sprzężonym ze skomputeryzowanym licznikiem (Nikon Digital Counter SC-212). W następnym etapie wyznaczano głębokość zużycia za pomocą profilometru DEKTAK 6M firmy Veeco z oprogramowaniem Dektak32. Pomiary wykonywano przy parametrach: promień igły skanującej 5  $\mu\text{m}$ , długość skanowania: 800  $\mu\text{m}$ , zakres pomiarowy: 65 nm, czas skanowania: 35 s, nacisk igły: 3 mg. Dla każdego śladu zużycia odczytywano dziesięć profili, które odpowiadały polu przekroju poprzecznego usuniętego w wyniku ścierania materiału warstwy wierzchniej przez kulkę. Kolejnym krokiem było obliczenie objętości materiału próbki zużytego podczas prób. Znając długość wytarcia oraz średnie pole śladu zużycia określono całkowity ubytek objętości.

Stałą szybkość zużycia obliczono ze wzoru (5.2):

$$K = \frac{V}{F_N \cdot S} \quad (5.2)$$

gdzie:

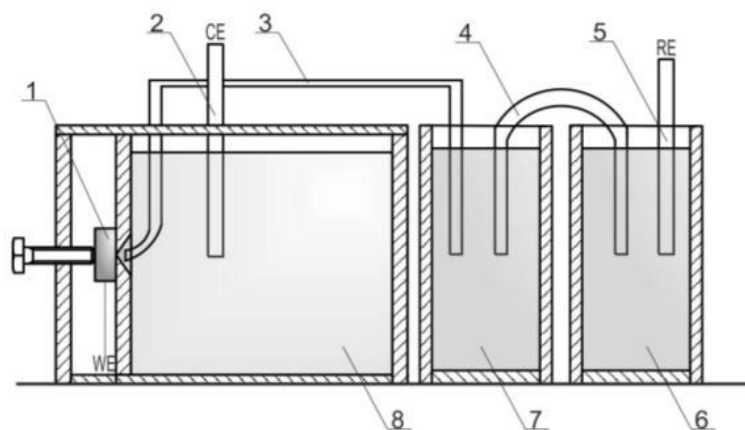
K – szybkość zużycia [ $\frac{\text{m}^3}{\text{N}\cdot\text{m}}$ ];

V – całkowita objętość śladu zużycia w próbce [ $\text{m}^3$ ];

$F_N$  – obciążenie normalne [N];

S – droga tarcia [m].

Badania odporności na korozję wykonano przy użyciu urządzenia Atlas 9833 firmy Sollich z oprogramowaniem POL99-win. Badania prowadzono w 3% wodnym roztworze NaCl. Próbkę umieszczano w komorze (schemat stanowiska pokazano na rys. 5.8), gdzie powierzchnia ekspozycji warstwy azotowanej na elektrolit wynosiła 0,5  $\text{cm}^2$ . Polaryzację (potencjodynamiczną) przeprowadzano w zakresie potencjałów  $-1200 \text{ mV} \div 2000 \text{ mV}$  (lub osiągnięcia gęstości prądowej 0,2  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), stosując ciągle narastanie potencjału o wartości 2  $\text{mV}/\text{s}$ . Jako elektrodę odniesienia zastosowano nasyconą elektrodę kalomelową (NEK), natomiast elektroda platynowa była pomocniczą elektrodą odniesienia. Na podstawie pomiarów wykreślano krzywe polaryzacji w układzie:  $\log(j) = f(E)$ , gdzie: j – gęstość prądu [ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ], E – potencjał [mV]. Następnie, z otrzymanych wykresów odczytywano wartości potencjałów korozyjnych oraz odpowiadające im gęstości prądów korozyjnych, a także analizowano sam przebieg krzywych. Dodatkowo w celu dokładniejszej interpretacji otrzymanych wyników badań korozyjnych prowadzono obserwacje mikroskopowe powierzchni (oraz zglądów poprzecznych wykonanych z tych powierzchni) metodą mikroskopową na mikroskopie optycznym (Nikon MM-40) oraz na mikroskopie stereoskopowym (Nikon SMZ1000).



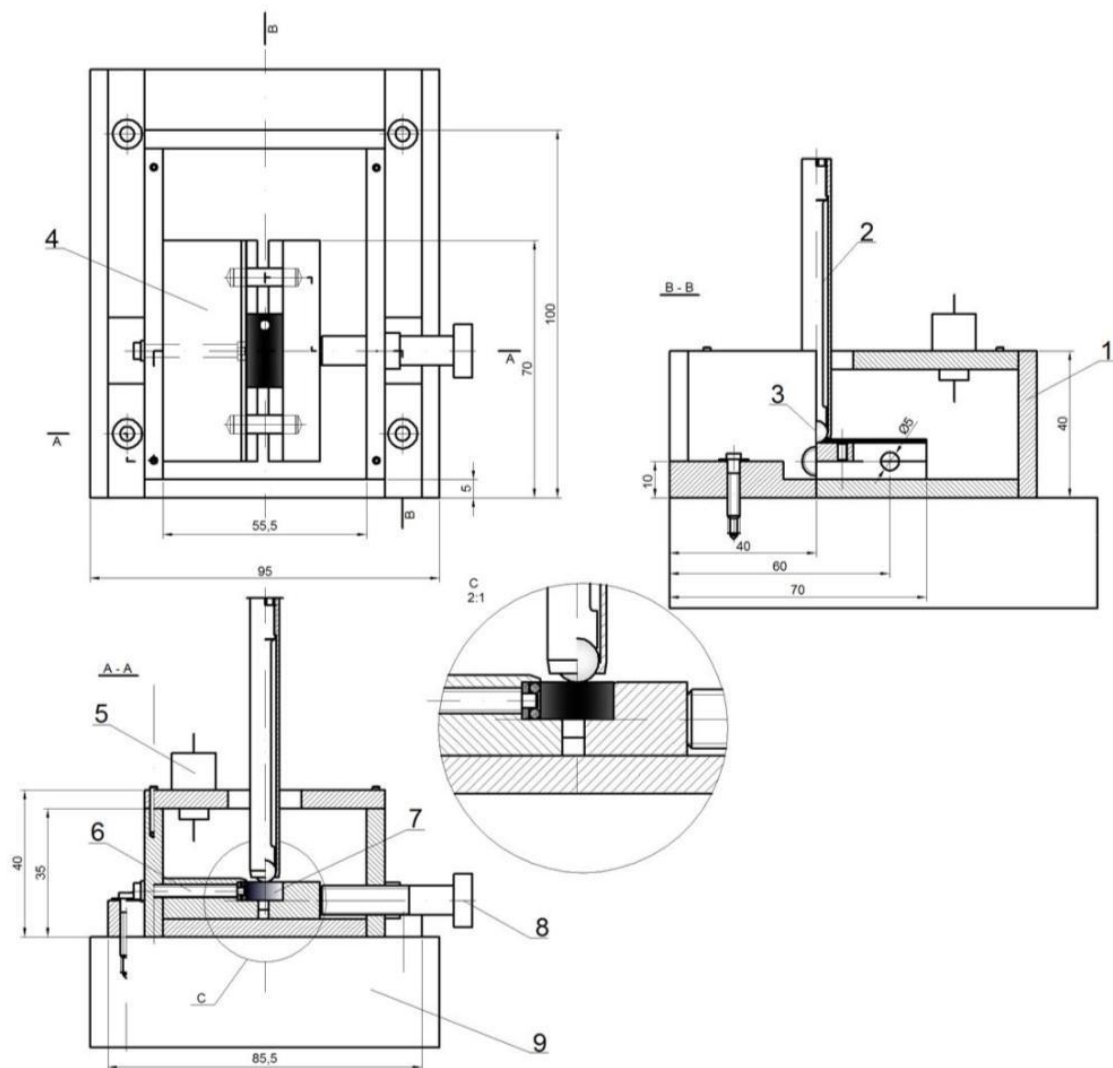
Rys. 5.8. Schemat stanowiska do badań odporności na korozję: 1 – badana próbka, 2 – elektroda platynowa, 3 – kapilara Ługgina, 4 – klucz elektrolityczny, 5 – elektroda odniesienia (kalomelowa), 6 – nasycony roztwór KCl, 7 i 8 – elektrolit (3% NaCl w H<sub>2</sub>O)

Badania odporności na zużycie tribokorozyjne wykonano w specjalnie do tego celu zaprojektowanej komorze (rys. 5.9). Widok stanowiska do badań pokazano na rys. 5.10 w skład którego wchodzi następujące urządzenia: potencjostat (Atlas 9833 firmy Sollich z oprogramowaniem POL99-win), tribometr (TRN S/N 18-324 firmy CSM Instruments z systemem TriboX v.2.96) oraz komora.

Badania tribokorozyjne warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej prowadzono w 3% wodnym roztworze NaCl metodą kulka-tarcza (kulka ze spieku tlenku glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dla ruchu posuwisto-zwrotnego stosując przy tym polaryzację próbki lub badanie prowadzono bez procesu polaryzacji. We wszystkich badaniach tribokorozyjnych z polaryzacją lub bez, stosowano te same obciążenie wynoszące 1N i prędkość liniową 3cm/s. Droga wynosiła odpowiednia od 150m do 1600m.

Badania tribokorozyjne z wykorzystaniem polaryzacji prowadzono na powierzchni, której wielkość wynosiła 0,5 cm<sup>2</sup>, pozostała część była zabezpieczona lakierem, który skutecznie chronił powierzchnię przed kontaktem z elektrolitem. Wartość przykładanego potencjału polaryzacyjnego wynosiła -1500 mV (taką wartość potencjału zastosowano we wszystkich badaniach tribokorozyjnych z polaryzacją). Wielkość potencjału polaryzacyjnego określono w oparciu o uzyskane krzywe potencjodynamiczne badanych warstw. Przy tej wartości potencjału dla wszystkich warstw zahamowane zostały procesy korozyjne podczas badania tribokorozyjnego, określano więc udział zużycia tribologicznego.

Badania tribokorozyjne bez polaryzacji przeprowadzono na takiej samej powierzchni ekspozycji warstwy azotowanej. Udział czynnika korozyjnego w badaniach tribokorozyjnych określono na podstawie różnicy wartości szybkości zużycia zmierzonej bez z polaryzacją.



Rys. 5.9. Schemat komory wykorzystywanej w badaniach tribokorozyjnych: 1 – komora, 2 – trzpień mocujący przeciwpóbkę, 3 – kulka (przeciwpóbką) z  $Al_2O_3$ , 4 – uchwyt do mocowania próbki, 5 – elektroda platynowa, 6 – trzpień doprowadzający zasilanie do próbki, 7 – badana próbka, 8 – śruba z możliwością regulacji docisku próbki, 9 – stół z regulacją wartości ruchu posuwisto-zwrotnego



Rys. 5.10. Stanowisko do badań tribokorozyjnych złożone z potencjostatu Atlas 9833 firmy Sollich sterowanego komputerem, komory roboczej (rys.5.9) oraz tribometru TRN S/N 18-324 firmy CSM Instruments

W celu określenia wielkości stałej szybkości zużycia  $K$  [ $\text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ] warstw azotowanych gazowo stali ferrytyczno-austenitycznej po testach tribokorozyjnych z polaryzacją jak i bez, próbki poddawane były pomiarom długości wytarcia, którą mierzono na mikroskopie optycznym (Nikon MM-40). W następnym etapie wyznaczano głębokość zużycia za pomocą profilometru DEKTAK 6M firmy Veeco. Pomiary wykonywano przy parametrach: promień igły skanującej  $5\ \mu\text{m}$ , długość skanowania:  $800\ \mu\text{m}$ , zakres pomiarowy:  $65\ \text{nm}$ , czas skanowania:  $35\ \text{s}$ , nacisk igły:  $3\ \text{mg}$ . Dla każdego śladu zużycia odczytywano dziesięć profili, które odpowiadały polu przekroju poprzecznego usuniętego w wyniku ścierania materiału warstwy wierzchniej przez kulkę. Kolejnym krokiem było obliczenie objętości materiału próbki zużytego podczas prób.



## 6. WYNIKI BADAŃ

### *6.1. Wpływ parametrów obróbki gazowej na kinetykę wzrostu i morfologię warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej*

Badania przeprowadzono na warstwach azotowanych otrzymanych na stali duplex przy zastosowaniu parametrów obróbki przedstawionych w tablicy 5.5 i 5.7.

#### *6.1.1. Budowa fazowa warstw azotowanych*

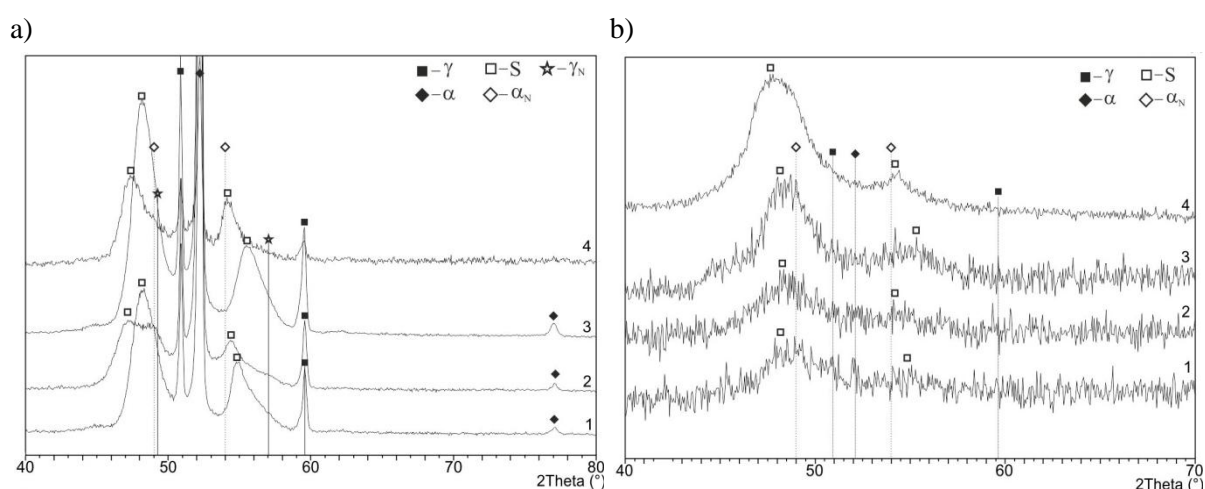
Dyfraktogramy otrzymanych warstw azotowanych stali duplex przedstawiono na rysunkach 6.1-7. W celach porównawczych, tam gdzie to niezbędne, przedstawiono obok siebie dyfraktogramy uzyskane w geometrii Bragga-Brentano i w geometrii stałego kąta padania.

Dyfraktogramy warstw azotowanych w temperaturze 400 i 430°C wskazują na obecność w warstwach wyłącznie fazy S i „expanded martensite”, niezależnie od czasu azotowania i stosowanej atmosfery azotującej (Rys. 6.1a i 6.2a). Obecności azotków nie stwierdzono również przy badaniach w geometrii stałego kąta padania (Rys. 6.1b i 6.2b). Analiza położenia refleksów od fazy S wykazała, że temperatura nie miała znaczącego wpływu na zawartość azotu w fazie S. Wyraźne różnice w położeniu refleksów zaobserwowano natomiast w zależności od zawartości amoniaku w atmosferze azotującej. Refleksy od fazy S dla rodziny płaszczyzn (111) w warstwie azotowanej w atmosferze 35% amoniaku (Rys. 6.2) są przesunięte w kierunku większych kątów  $2\theta$  w porównaniu do położenia analogicznych refleksów fazy S w warstwach otrzymanych w 85% amoniaku o ok. 0,5°. Różnica w położeniu refleksów od fazy S dla rodziny płaszczyzn (200) nie jest tak wyraźna. Taki efekt obserwowany był w warstwach azotowanych stali austenitycznej, gdzie stwierdzono silniejsze przesunięcie refleksów dla rodziny płaszczyzn (200) i jego mniejszą wrażliwość na skład atmosfery azotującej [32]. „Expanded martensite” ( $\alpha_N$ ) jest widoczny na dyfraktogramach w postaci szerokiego plateau, co jest zgodne z obserwacjami innych badaczy [74-75].

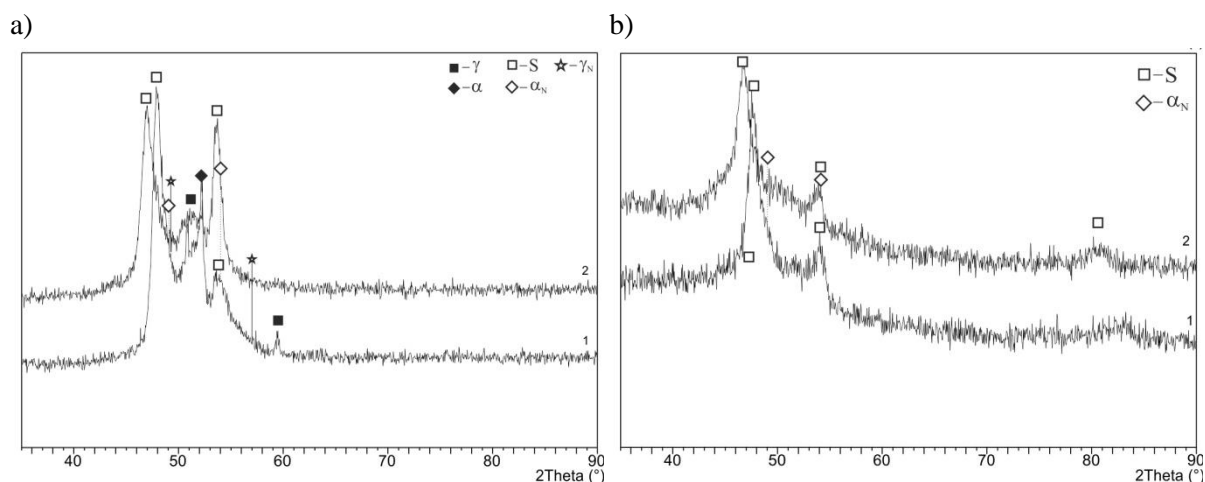
Na dyfraktogramach warstw azotowanych w temperaturze 400°C (rys. 6.1.) można zaobserwować w mniejszym lub większym stopniu, że refleksy od fazy S, stanowią superpozycję dwóch refleksów przesuniętych względem siebie o ok. 1-1,5°. Obecność refleksów mniej przesuniętych w kierunku mniejszych kątów  $2\theta$  (oznaczonych gwiazdką na rys. 6.1), można przypisać tworzącej się podczas azotowania austenitu strefie roztworowej  $\gamma_N$ , umiejscowionej pomiędzy warstwą zbudowaną z fazy S i podłożem austenitycznym. Obecność takiej warstwy stwierdzono w azotowanej niskotemperaturowo stali austenitycznej [32]. Obecność refleksów pochodzących od tej fazy jest możliwa tylko w przypadku małej grubo-

ści warstw azotowanych, charakterystycznej dla niskiej temperatury obróbki, krótkich czasów i niskiej zawartości amoniaku w atmosferze. Refleksów od tej fazy nie stwierdzono na dyfraktogramach uzyskanych w geometrii stałego kąta padania (Rys. 6.1b), co potwierdza, że pochodzą one od fazy umiejscowionej bliżej podłoża.

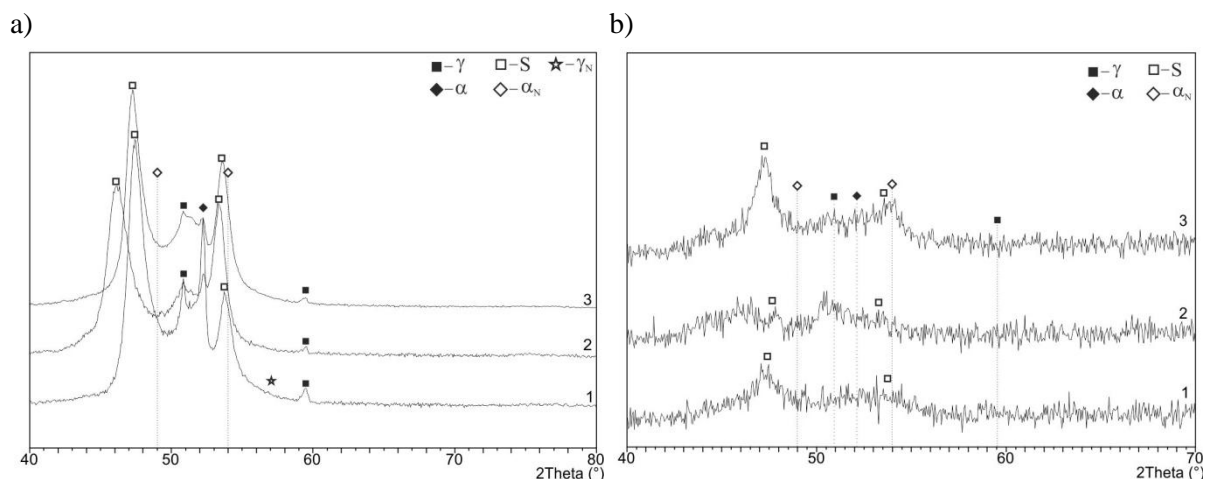
W warstwach azotowanych w temperaturze 450°C na dyfraktogramach uzyskanych w geometrii Bragga-Brentano (rys. 6.3a) nie zaobserwowano refleksów od azotków, natomiast były one widoczne na dyfraktogramach uzyskanych w geometrii stałego kąta padania na warstwach azotowanych w atmosferze 100% amoniaku (Rys. 6.3b – linia 2) jak i na dyfraktogramie warstwy azotowanej w 50% amoniaku przez 5 h (Rys. 6.3b – linia 3). Widoczne niewielkie refleksy, odpowiadały najlepiej położeniem refleksom od azotku CrN.



Rys.6.1. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenicznej dla temperatury 400°C w różnych atmosferach azotujących i czasie (1 – 400°C 50% NH<sub>3</sub> 3 godz., 2 – 400°C 100% NH<sub>3</sub> 3 godz., 3 – 400°C 50% NH<sub>3</sub> 5 godz., 4– 400°C 85% NH<sub>3</sub> 10 godz.), a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=3^\circ$ ), dla przypadku 4 zastosowano kąt ( $\omega=5^\circ$ ), CoK $\alpha$



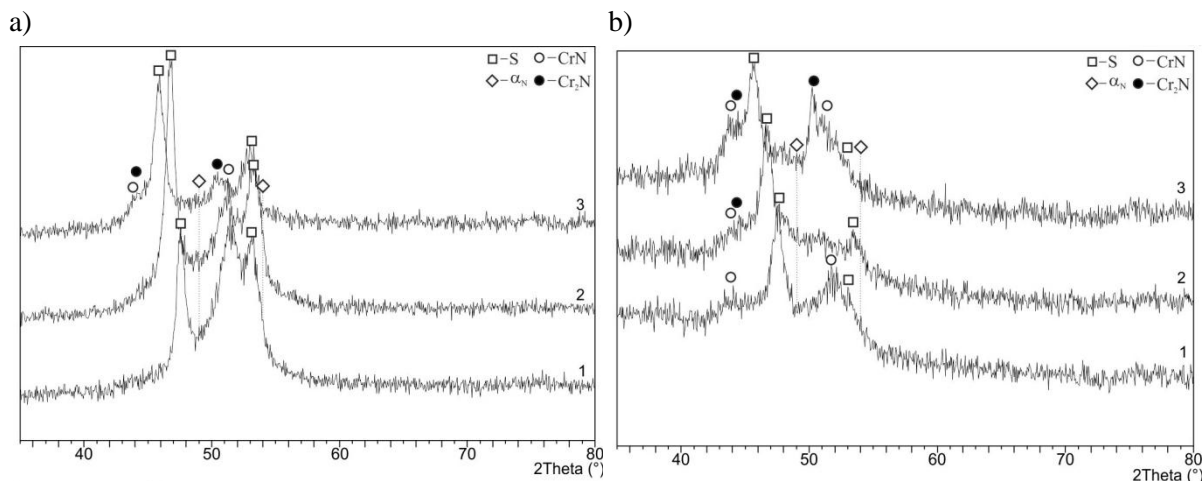
Rys.6.2. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenicznej uzyskanych w różnej temperaturze (1 – 430°C 35%NH<sub>3</sub> 10 godz., 2 – 430°C 85%NH<sub>3</sub> 10 godz.), a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=2^\circ$ ), CoK $\alpha$



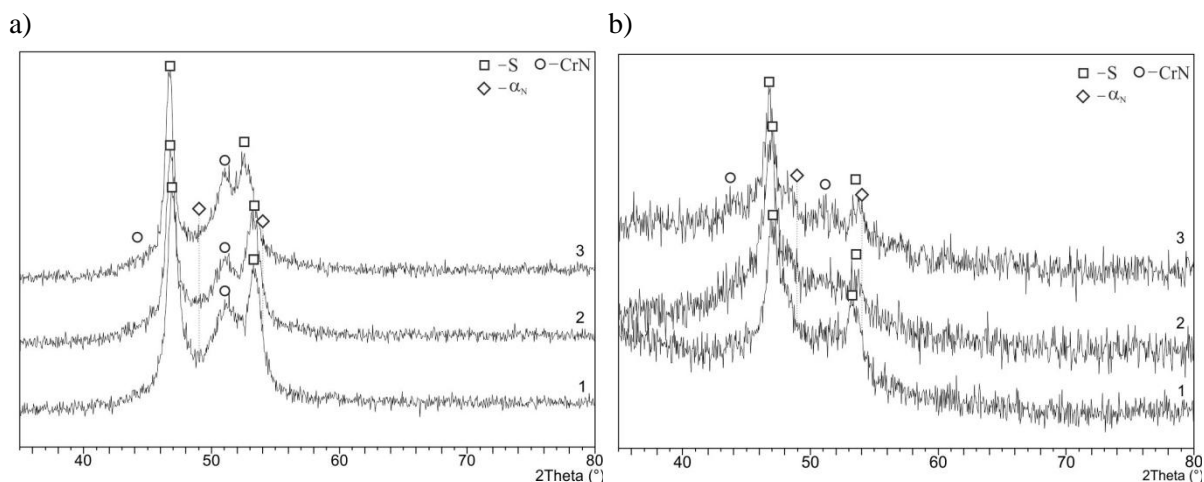
Rys.6.3. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej dla temperatury 450°C w różnych atmosferach azotujących i czasie (1 – 450°C 50% NH<sub>3</sub> 3 godz., 2 – 450°C 100% NH<sub>3</sub> 3 godz., 3 – 450°C 50% NH<sub>3</sub> 5 godz., a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=3^\circ$ ), CoK $\alpha$

Zestawienie dyfraktogramów warstw azotowanych wytworzonych w temperaturze 475°C w różnej atmosferze azotującej (20, 60 i 100% NH<sub>3</sub>) i stałym czasie obróbki 7.5 godz. pokazano na rys 6.4. Natomiast dyfraktogramy warstw azotowanych dla różnego czasu obróbki cieplno-chemicznej (3, 7.5 i 12 godz.) w stałej atmosferze azotującej (60% NH<sub>3</sub>) pokazano na rys. 6.5. Zmiana zawartości amoniaku w atmosferze azotującej powodowała w znacznie większym stopniu przesunięcie refleksów fazy S w kierunku niższych kątów 2 $\theta$  dla rodziny płaszczyzn (111) (rys. 6.2) niż wydłużenie czasu obróbki (rys. 6.3). Ponownie obserwowano niewielkie różnice w położeniach kątowych refleksów pochodzących od fazy S dla rodziny płaszczyzn (200). We wszystkich dyfraktogramach widoczne było również plateau, którego obecność wiąże się z obecnością fazy „expanded martensite” [75].

Wzrost zawartości amoniaku w atmosferze azotującej zwiększył skłonność do pojawiania się azotków w warstwach azotowanych w temperaturze 475°C. Refleksy dyfrakcyjne odpowiadające położeniu azotku CrN jak i Cr<sub>2</sub>N stwierdzono w warstwach azotowanych w atmosferze 100% amoniaku w oparciu o dyfraktogramy uzyskane w geometrii Bragg-Brentano (Rys.6.4a – linia 1), co świadczy o znacznej ich ilości w warstwie. Badania dyfrakcyjne w geometrii stałego kąta padania wskazały na obecność tych azotków także w warstwach azotowanych w atmosferach o niższej zawartości amoniaku (Rys.6.4b – linia 1 i 2). Zawartość azotku CrN w warstwach wzrastała ze wzrostem zawartości amoniaku w atmosferze. Stwierdzono również, że wzrost zawartości amoniaku powodował pojawienie się dodatkowo azotku Cr<sub>2</sub>N. Znacznie słabszy wpływ na budowę fazową warstw wywierał czas obróbki (rys. 6.5). Wydłużenie czasu obróbki powodowało zwiększenie udziału azotku CrN w warstwach azotowanych w tej temperaturze, choć nie stwierdzono pojawienia się azotku Cr<sub>2</sub>N.



Rys.6.4. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali duplex w temperaturze 475°C przez 7,5 godziny: 1 - atmosfera azotująca 20% NH<sub>3</sub>, 3 - 60% NH<sub>3</sub>, 4 - 100% NH<sub>3</sub>, a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=2^\circ$ ), CoK $\alpha$

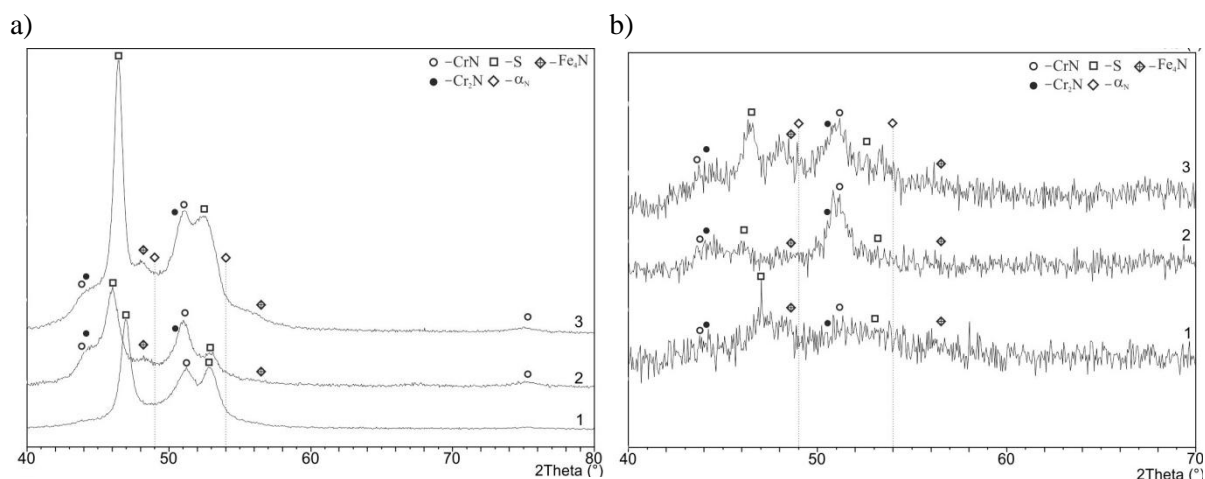


Rys.6.5. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali duplex w temperaturze 475°C w stałej atmosferze azotującej (60% NH<sub>3</sub>): 1 - 3 godz., 2 - 7,5 godz., 3 - 12 godz., a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=2^\circ$ ), CoK $\alpha$

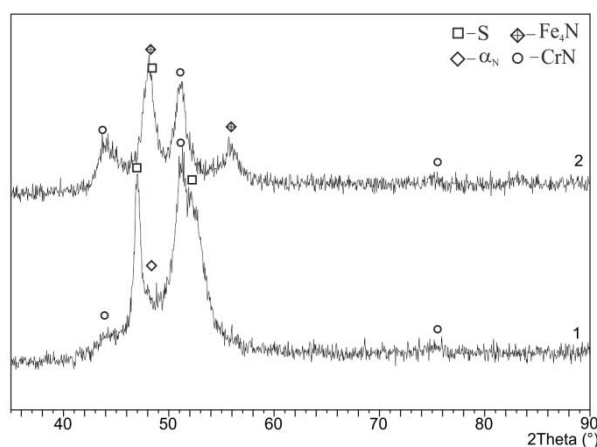
Na dyfraktogramie warstwy azotowanej w 500°C w atmosferze 50% amoniaku przez 3 h uzyskanym w geometrii Bragga-Brentano, można stwierdzić obecność tylko azotku CrN, natomiast w geometrii stałego kąta padania, można dodatkowo zidentyfikować azotek Fe<sub>4</sub>N. Wzrost zawartości amoniaku w atmosferze azotującej w tej temperaturze powoduje zwiększenie liczby tworzących się azotków, ale budowa fazowa warstwy zdominowana jest przez azotek chromu CrN i azotek żelaza Fe<sub>4</sub>N. Ewentualne refleksy od azotku Cr<sub>2</sub>N są słabo widoczne i niejednoznacznie identyfikowalne. W tej temperaturze ciągle widoczne są refleksy od fazy S, jak również widoczne jest plateau charakterystyczne dla obecności „expanded martensite”. Podobną budowę ma warstwa azotowana w temperaturze 520°C (Rys. 6.7 – linia 1), podczas gdy w warstwie azotowanej w 550°C na dyfraktogramie identyfikowalne są tylko azotki chromu CrN i żelaza Fe<sub>4</sub>N (Rys. 6.7 – linia 2).

Bardzo ciężko jest oszacować na podstawie dyfraktogramów, czy w warstwie azotowanej w temperaturze powyżej 500°C ciągle obecny jest „expanded martensite”. Intensywność refleksów pochodzących od tej fazy jest niska, a ich kształt bardzo szeroki, co utrudnia identyfikację.

W temperaturze 500°C ciągle wyraźne są natomiast refleksy od fazy S. Można jednak zauważyć, że położenie słabo identyfikowalnego refleksu (111) od fazy S w warstwie azotowanej w temperaturze 550°C (rys. 6.7 – linia 2) jest przesunięte w stronę większych kątów  $2\theta$  niż analogiczny refleks na dyfraktogramie warstwy azotowanej w temperaturze 520°C (rys. 6.7 – linia 1). Przesunięcie to wynosi prawie  $1^\circ$  i sugeruje zmniejszenie parametru sieciowego w wyższej temperaturze, mimo że atmosfera obróbki jest bogatsza w amoniak. Zmniejszenie parametru sieciowego fazy S w warstwach uzyskanych po azotowaniu w temperaturze  $>500^\circ\text{C}$  obserwowano dla azotowanej stali austenitycznej [32].



Rys.6.6. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej dla temperatury 500°C w różnych atmosferach azotujących i czasie (1 – 500°C 50%  $\text{NH}_3$  3 godz., 2 – 500°C 100%  $\text{NH}_3$  3 godz., 3 – 500°C 80%  $\text{NH}_3$  5 godz., a) Bragg-Brentano, b) stały kąt padania ( $\omega=3^\circ$ ),  $\text{CoK}\alpha$

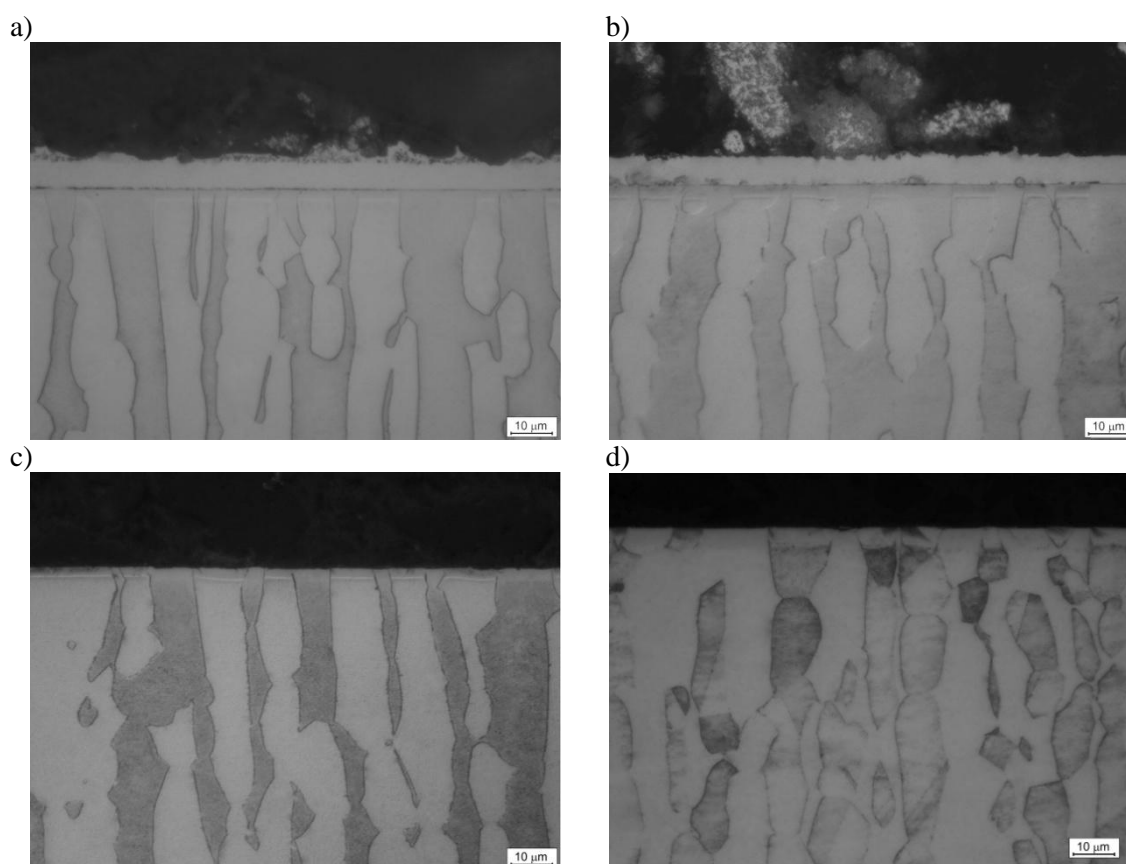


Rys.6.7. Dyfraktogramy warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej: 1 – 520°C 35%  $\text{NH}_3$  5 godz., 2 – 550°C 60%  $\text{NH}_3$  7,5 godz.,  $\text{CoK}\alpha$

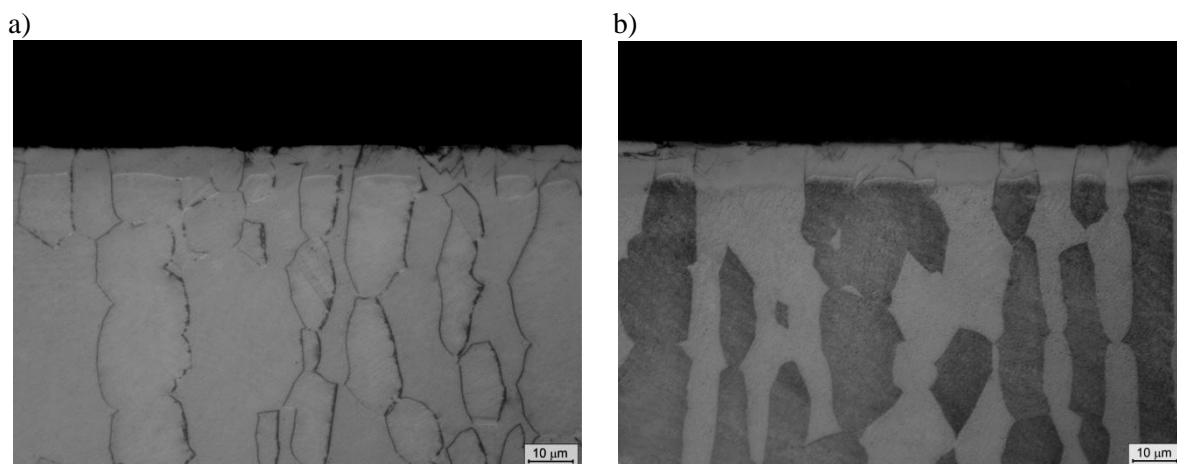
### 6.1.2. Mikrostruktura warstw azotowanych

#### Mikroskopia świetlna

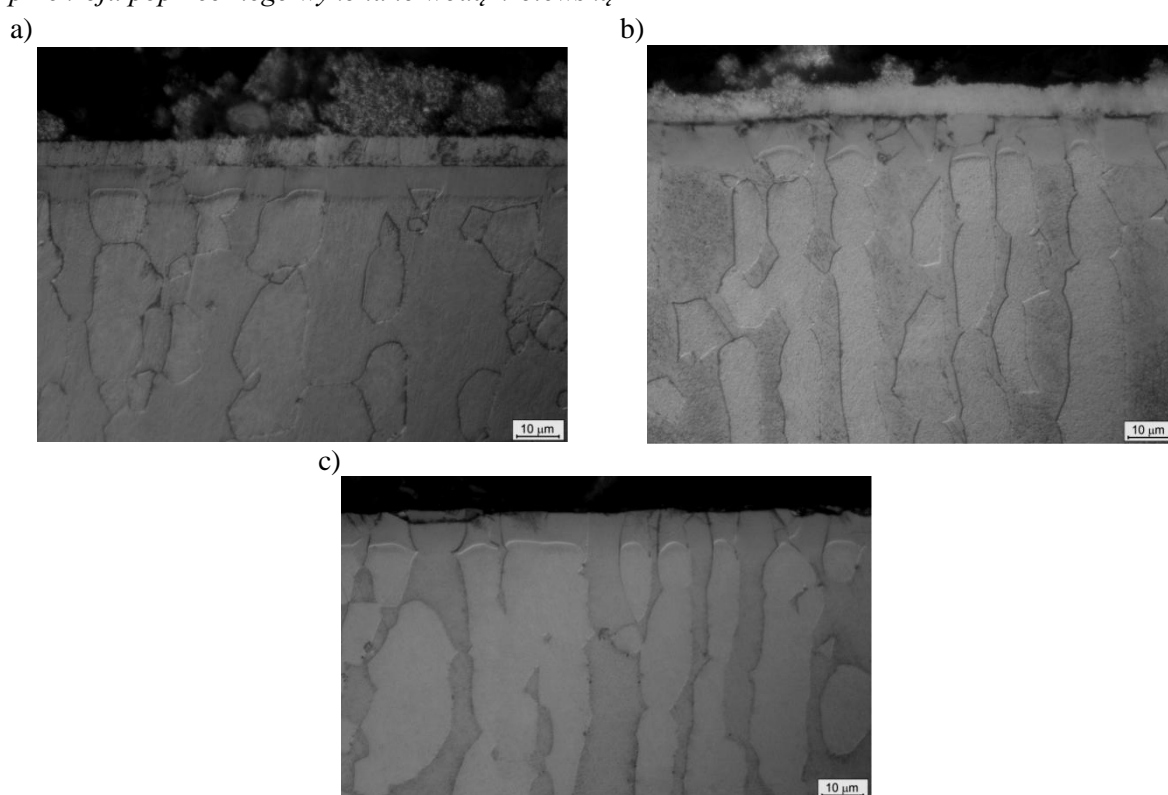
Na rysunkach 6.8 do 6.13 przedstawiono przekroje poprzeczne badanych warstw azotowanych. W przedstawionych mikrofotografiach zwraca przede wszystkim uwagę różna podatność warstw azotowanych na trawienie. Warstwy azotowane w zakresie temperatury 400 do 450°C (Rys. 6.8-6.10) są jasne i wykazują odporność na trawienie zbliżoną do podłoża. Przy większej zawartości amoniaku w atmosferze azotującej w warstwach azotowanych w temperaturze 430°C i 450°C, można zauważyć zwiększoną podatność na trawienie obszarów przypowierzchniowych, w części warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu (rys. 6.9b i rys. 6.10b).



Rys.6.8. Przekroje poprzeczne przez warstwę azotowaną gazowo w temperaturze: a) 400°C 50%  $\text{NH}_3$  przez 3 godz., b) 400°C 100%  $\text{NH}_3$  przez 3 godz., c) 400°C 50%  $\text{NH}_3$  przez 5 godz., d) 400°C 85%  $\text{NH}_3$  przez 5 godz., trawienie przekroju poprzecznego wykonano wodą królewską



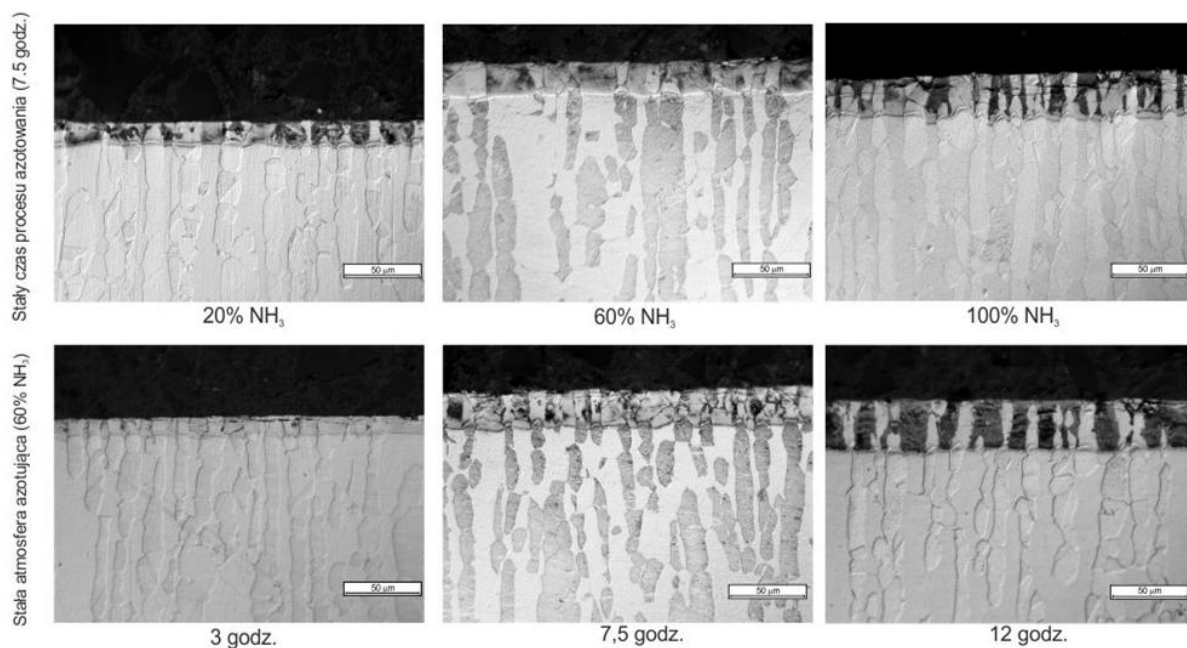
Rys. 6.9. Przekroje poprzeczne przez warstwę azotowaną gazowo w temperaturze a) 430°C (w atmosferze 35%  $\text{NH}_3$  przez 10 godz.), b) 430°C (w atmosferze 85%  $\text{NH}_3$  przez 10 godz.), trawienie przekroju poprzecznego wykonano wodą królewską



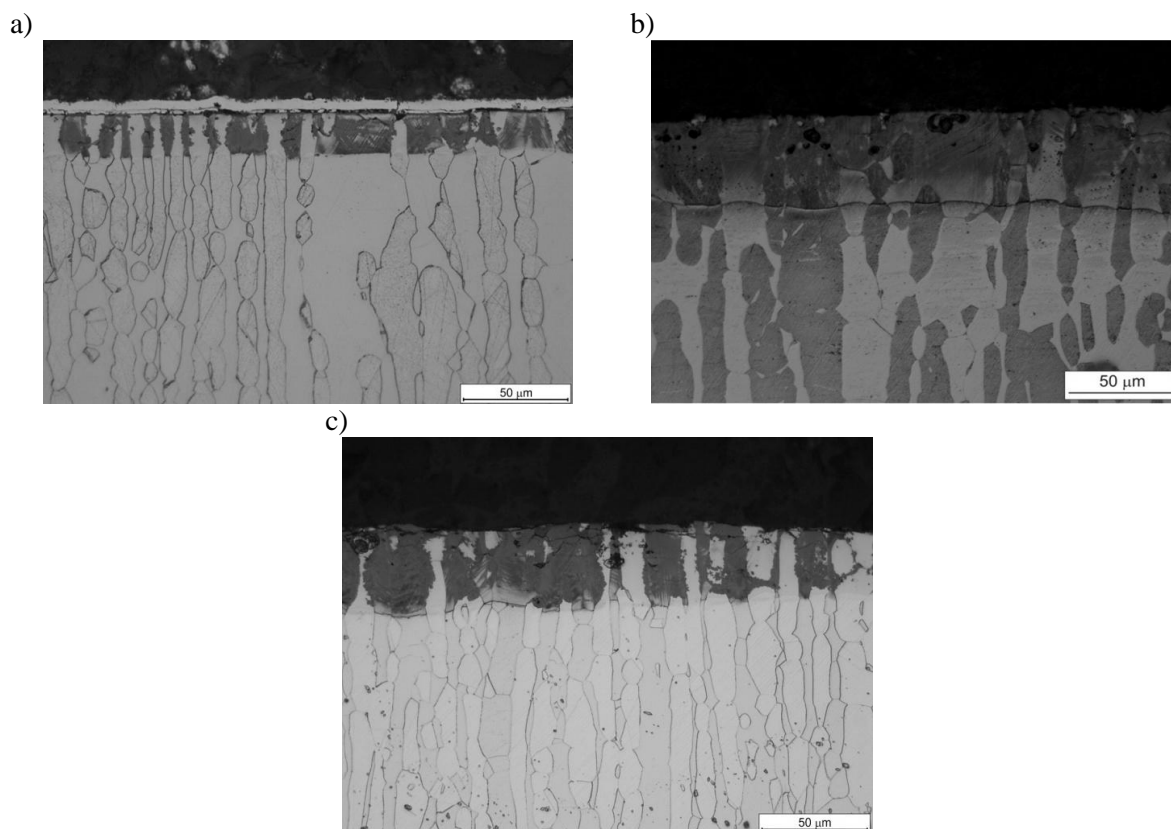
Rys.6.10. Przekroje poprzeczne przez warstwę azotowaną gazowo w temperaturze: a) 450°C 50%  $\text{NH}_3$  przez 3 godz., b) 450°C 100%  $\text{NH}_3$  przez 3 godz., c) 450°C 50%  $\text{NH}_3$  przez 5 godz., trawienie przekroju poprzecznego wykonano wodą królewską

Kontrast w intensywności trawienia jest szczególnie widoczny w warstwach azotowanych w temperaturze 475°C (rys. 6.11). W warstwie otrzymane nawet przy bardzo małej zawartości amoniaku w atmosferze (rys. 6.11) obszar warstwy wytworzony na ferrycie trawi się na ciemno, podczas gdy część warstwy wytworzona na austenicie pozostaje jasna. Ta różnica w kontraście trawienia utrzymuje się, a nawet pogłębia, w warstwach otrzymanych przy większej zawartości amoniaku w atmosferze. W warstwie otrzymanej w 100% amoniaku można zauważyć niewielkie ściemnienie również warstwy wytworzonej na austenicie.

Pogłębianie się kontrastu w intensywności trawienia obserwuje się także z wydłużaniem czasu azotowania (rys. 6.11).

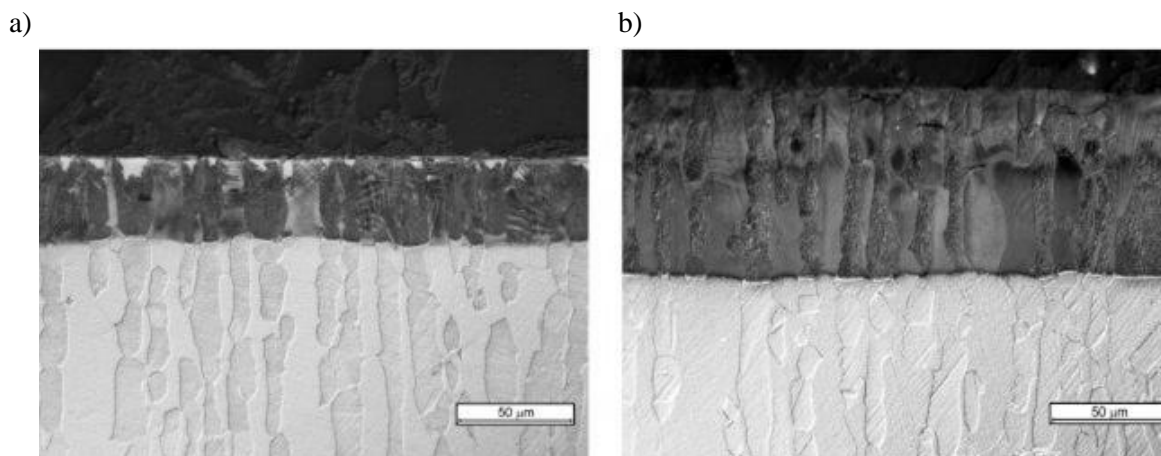


Rys. 6.11. Mikrostruktura warstw otrzymanych na stali dupleks w procesie azotowania gazowego w temperaturze 475°C w zależności od zastosowanych parametrów obróbki cieplno-chemicznej



Rys. 6.12. Przekroje poprzeczne warstw azotowanych w temperaturze 500°C w atmosferze: a) 50%, b) 100% NH<sub>3</sub> przez 3 godz. oraz c) 80% NH<sub>3</sub> przez 5 godz.

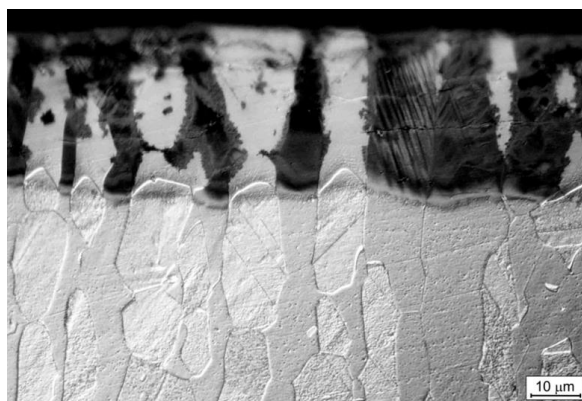




Rys. 6.13. Przekroje poprzeczne przez warstwę azotowaną gazowo w temperaturze a) 520°C (w atmosferze 85% NH<sub>3</sub> przez 5 godz.), b) 550°C (w atmosferze 60% NH<sub>3</sub> przez 7,5 godz.), warstw azotowane trawiono wodą królewską

O ile różnice w kontraście trawienia pomiędzy obszarem warstwy azotowanej wytworzonym na ziarnach austenitu i ferrytu obserwuje się jeszcze w warstwach azotowanych w temperaturze 500°C (rys. 6.12), o tyle warstwy azotowane w temperaturze powyżej 500°C są całkowicie wytrawione na ciemno (rys. 6.13).

Otrzymane warstwy charakteryzowały się dużą równomiernością w skali makro. Wspólną cechą warstw azotowanych jest zróżnicowanie ich grubości w zależności od struktury ziaren podłoża. Część warstwy wytworzona na ferrycie jest grubsza od części warstwy wytworzonej na austenicie, gdzie warstwa ma charakterystyczny łukowaty kształt. Przykładowe powiększenie takiej warstwy pokazano na rys. 6.14. Różnica w grubości warstwy jest w przybliżeniu taka sama niezależnie od parametrów obróbki. Jej znaczenie dla ewentualnej nierównomierności warstwy azotowanej maleje więc ze wzrostem całkowitej grubości warstwy. W części warstwy wytworzonej na austenicie można również zauważyć „uskok” w obszarze warstwy stykającym się bezpośrednio z podłożem. Obszar ten jest charakterystyczny dla warstwy azotowanej tworzącej się na stali austenitycznej i wynika z tworzenia strefy dyfuzyjnej zbudowanej z austenitu nasyconego azotem [51].



Rys. 6.14. Łukowaty kształt warstwy azotowanej w temperaturze 475°C 60% NH<sub>3</sub> 7,5 godz.

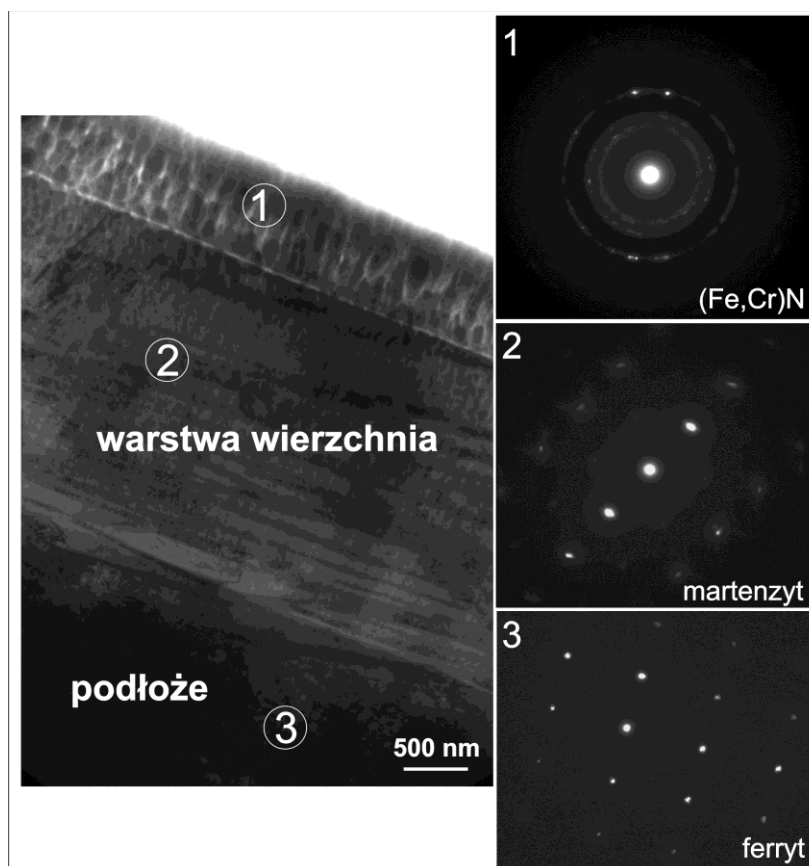
### *Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)*

Badania przeprowadzono tylko na wybranych warstwach azotowanych. Jak wspomniano w opisie metodyki badań, istotnym problemem przy badaniach z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej jest preparatyka próbek. Wzrost zawartości azotu w warstwach powoduje wzrost naprężeń i wzrost kruchości warstw, co uniemożliwia właściwą preparatykę folii. Dlatego do badań użyto tylko warstw uzyskanych w temperaturze 400°C. Wybór takiej temperatury obróbki jest również bardzo istotny, gdyż zgodnie z hipotezą Christiansena i in [76] możliwość tworzenia fazy S ziarnach ferrytu występuje w temperaturze niższej od 450°C. Badania prowadzono na warstwie uformowanej na ziarnach ferrytu i austenitu.

#### **Warstwa azotowana w temperaturze 400°C, w atmosferze 50% amoniaku, 3 godziny**

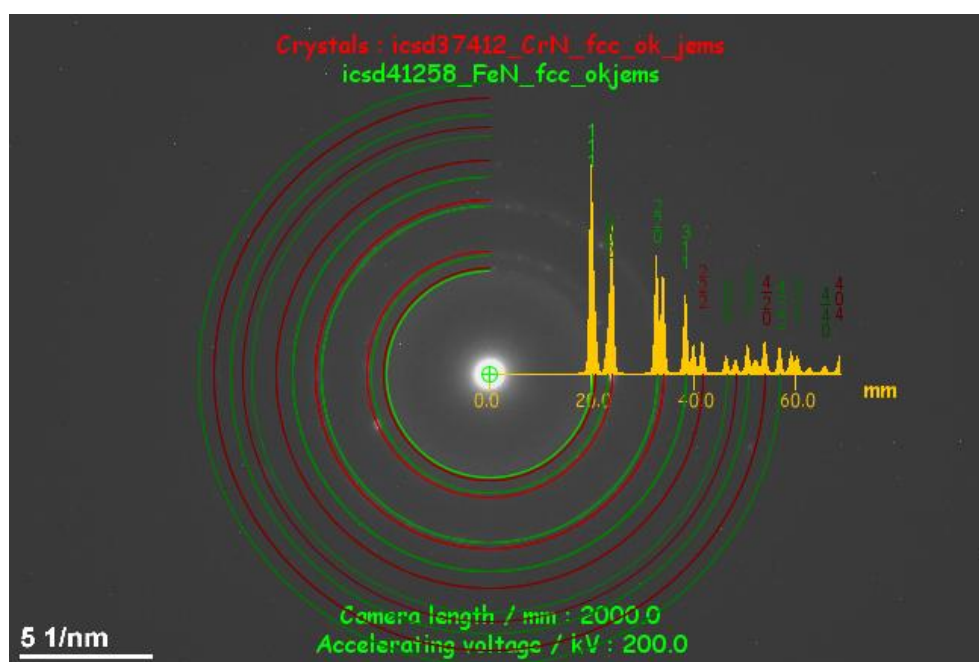
**Obszar na ziarnie ferrytu:** Na rys. 6.15 pokazano mikrostrukturę warstwy utworzonej na ziarnie ferrytu. W obszarze badanym zidentyfikowano 3 obszary, różniące się morfologią i składem fazowym:

- warstwę przypowierzchniową (obszar 1),
- warstwę wierzchnią (obszar 2),
- podłoże (obszar 3).



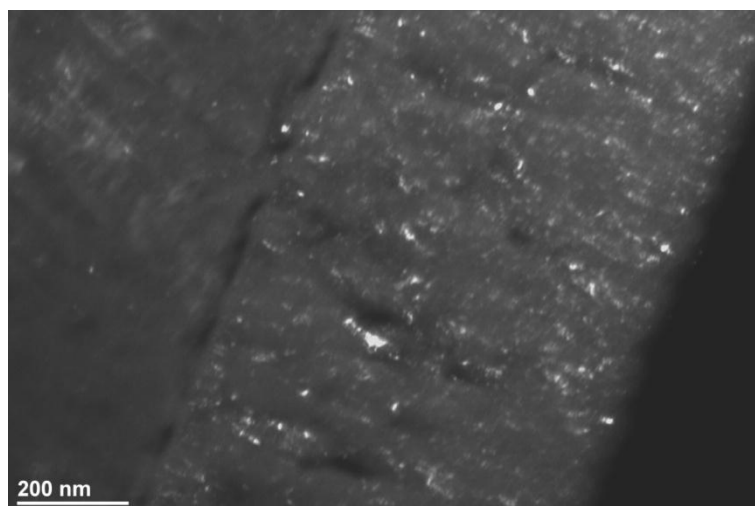
Rys. 6.15. Mikrostruktura stali duplex po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 50%. Obszar na ziarnie ferrytu TEM

**Obszar 1:** Bezpośrednio na powierzchni próbki stwierdzono występowanie warstwy o grubości ok. 750 nm (obszar 1 na rys. 6.15). Analiza dyfraktogramów elektronowych z obszaru warstwy wykazała możliwość występowania fazy FeN (o strukturze krystalicznej regularnej ściennie centrowanej, RSC) i fazy CrN (RSC) (rys. 6.16). Najlepsze dopasowanie pierścieni dyfrakcyjnych uzyskano dla fazy CrN. Analiza składu chemicznego wykonana z obszaru 1 metodą EDS potwierdziła występowanie w obszarze 1 głównie Fe i Cr oraz niewielkich ilości Ni, Si i Mo. W pomiarach tych nie uwzględniono pierwiastków lekkich, C i N, ze względu na możliwości pomiarowe. Z analizy dyfraktogramów elektronowych (pierścienie dyfrakcyjne wskazują na występowanie jednej fazy) i składu chemicznego obszaru 1 wynika, że w obszarze tym może tworzyć się azotek typu (Fe,Cr)N.



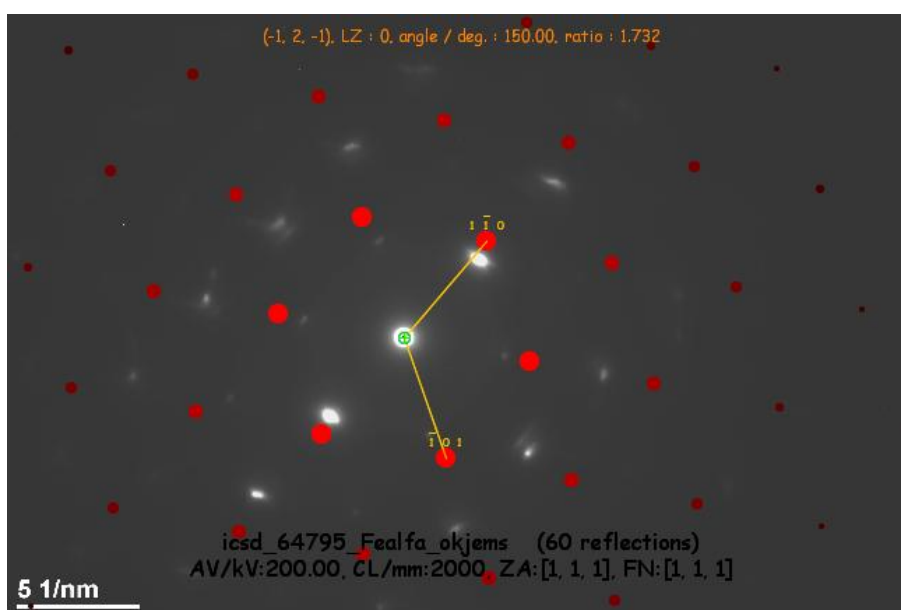
Rys. 6.16. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 1 na rys.6.15 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

Badania mikrostruktury warstwy w obszarze 1 w ciemnym polu widzenia wykazały występowanie nanokrystalitów o średnicy kilkunastu nanometrów (rys. 6.17). Obserwacja ta jest w zgodzie z obrazem dyfrakcji elektronów z tego obszaru. Wyraźne pierścienie refleksów, świadczą o obecności drobnokrystalicznych faz.



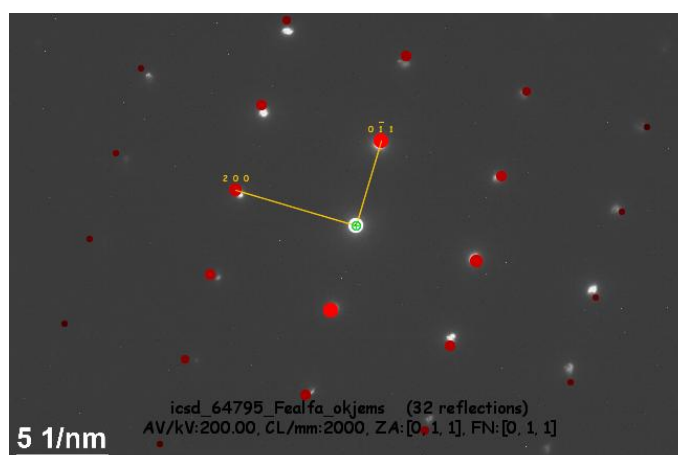
Rys. 6.17. Mikrostruktura warstwy azotków na stali ferrytyczno-austenitycznej po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 50%, TEM, obraz w ciemnym polu widzenia w refleksie 002, cienka folia z przekroju poprzecznego

**Obszar 2:** w warstwie wierzchniej stali (o grubości ok. 2,4  $\mu\text{m}$ ) stwierdzono występowanie martenzytu o rozszerzonym parametrze struktury (dyfraktogram elektronowy oznaczony jako 2 na rys. 6.15). Analizę dyfraktogramu elektronowego z obszaru 2 pokazano na rys. 6.18. Wykazała ona zmianę (rozszerzenie) parametru sieci krystalicznej. Porównano odległości międzypłaszczyznowe dla płaszczyzny (011) Fe $\alpha$  (0,2027 nm) i płaszczyzny (011) uzyskaną z pomiarów na dyfraktogramie elektronowym wykonanym z obszaru 2 na rys. 6.15. (0,2285 nm). Różnica w odległościach międzypłaszczyznowych dla płaszczyzny (011) wynosi ok. 11%. Badania składu chemicznego TEM-EDS wykazały występowanie w obszarze 2 głównie Fe i Cr oraz sporadycznie Ni, Mo, Si i Mn.



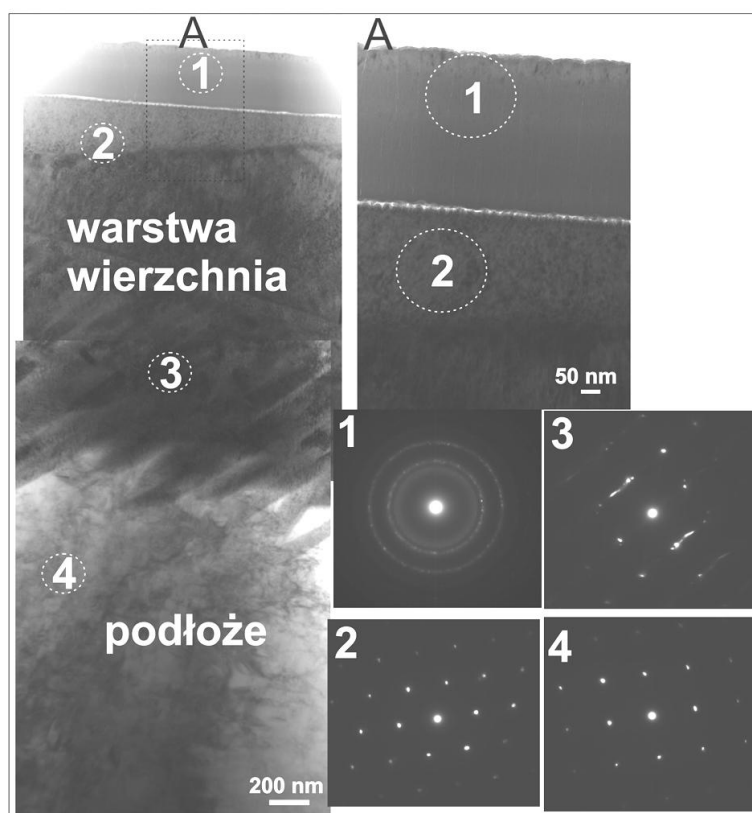
Rys. 6.18. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 2 na rys. 6.15 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

**Obszar 3:** Pod warstwą wierzchnią występował ferryt - obszar oznaczony numerem 3 na rys. 6.15, co potwierdziła analiza dyfraktogramu z tego obszaru (rys. 6.20).



Rys. 6.20. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 3 na rys. 6.15 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

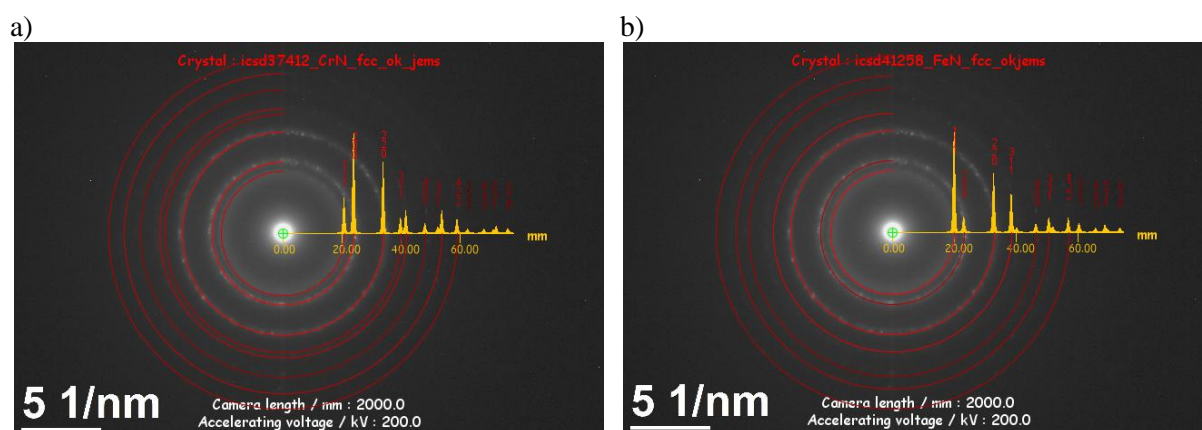
**Obszar na ziarnie austenitu:** Na rys. 6.21 pokazano mikrostrukturę warstwy utworzonej na ziarnie austenitu. W obszarze badanym zidentyfikowano 4 obszary, różniące się morfologią i składem fazowym, które oznaczono odpowiednio numerami 1-4.



Rys. 6.21. Mikrostruktura stali duplex po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 50%, warstwa wierzchnia na ziarnie austenitu. TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego

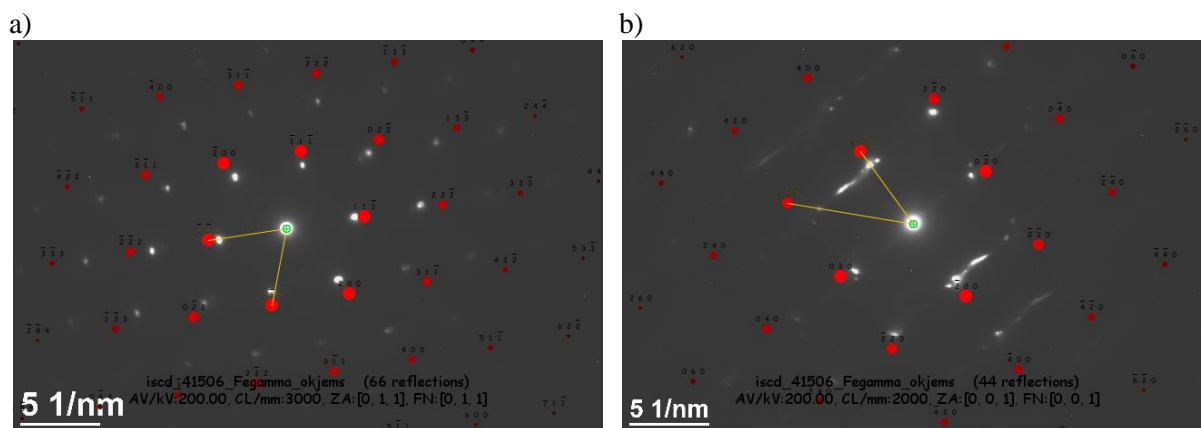
**Obszar 1.** Podobnie jak w przypadku warstwy wierzchniej wytworzonej na ziarnie ferrytu, stwierdzono występowanie na powierzchni warstwy azotków o grubości ok. 430 nm.

Dyfraktogram elektronowy z obszaru 1 przedstawiono na rys. 6.21 (oznaczony jako 1), a jego identyfikację na rysunku 6.22. Dyfraktogramy elektronowe wykonane z tego obszaru wykazywały pierścieniowy charakter świadczący o obecności drobnokrystalicznych faz. Analogicznie, jak w przypadku obszaru warstwy na ziarnie ferrytu, analiza dyfraktogramów elektronowych z obszaru warstwy wykazała możliwość występowania fazy CrN (RSC) (rys. 6.22a) oraz fazy FeN (RSC) (rys. 6.22b). Najlepsze dopasowanie intensywności pierścieni dyfrakcyjnych uzyskano dla CrN. Analiza składu chemicznego z tego obszaru wykonana metodą TEM-EDS wykazała występowanie głównie Fe i Cr oraz sporadycznie Ni, Mo, Mn, Si i Al.



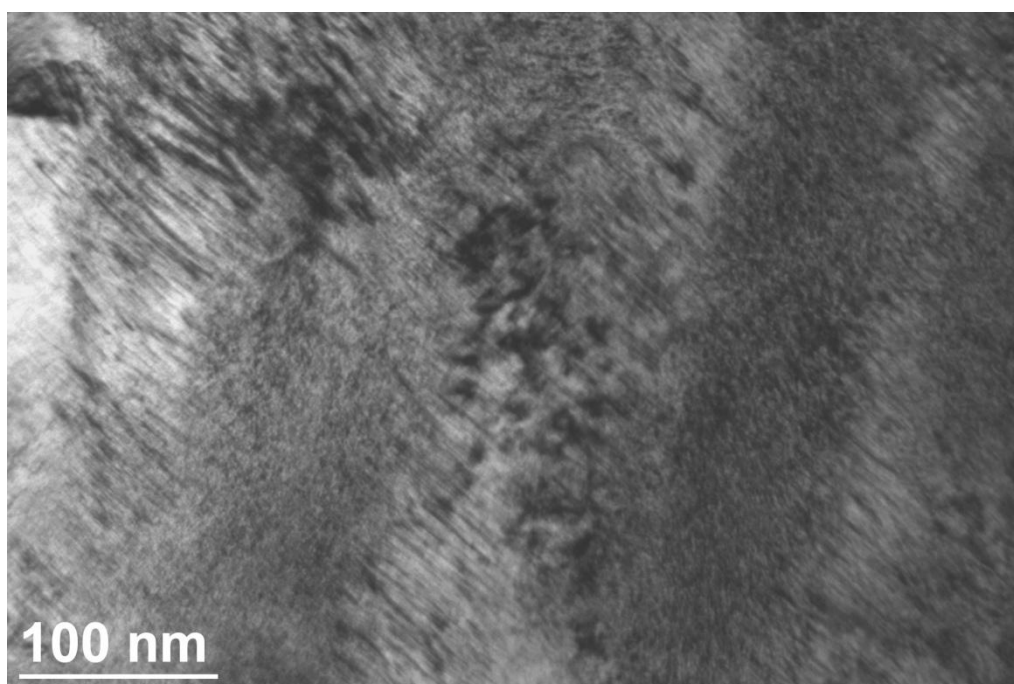
Rys. 6.22. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 1 na rys. 6.21 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS jako CrN (a) oraz jako FeN (b)

**Obszar 2 i 3.** Bezpośrednio pod warstwą azotków występowała strefa zbudowana z austenitu o grubości w zakresie 1-1,5  $\mu\text{m}$  (obszar 2 i 3 na rys. 6.21). Identyfikację dyfraktogramów elektronowych z tych obszarów przedstawiono na rys. 6.23. Analiza dyfraktogramów elektronowych z obszarów 2 i 3 wykazała zmianę (rozszerzenie) parametru struktury krystalicznej. Porównano odległości międzyplaszczynowe dla płaszczyzny (220) Fe  $\gamma$  (0,121 nm) i płaszczyzny (220) uzyskaną z dyfraktogramów elektronowych pochodzących z obszaru 2 (0,143 nm) oraz z obszaru 3 (0,140). Różnica w odległości międzyplaszczynowej w obu przypadkach wynosiła około 13%.



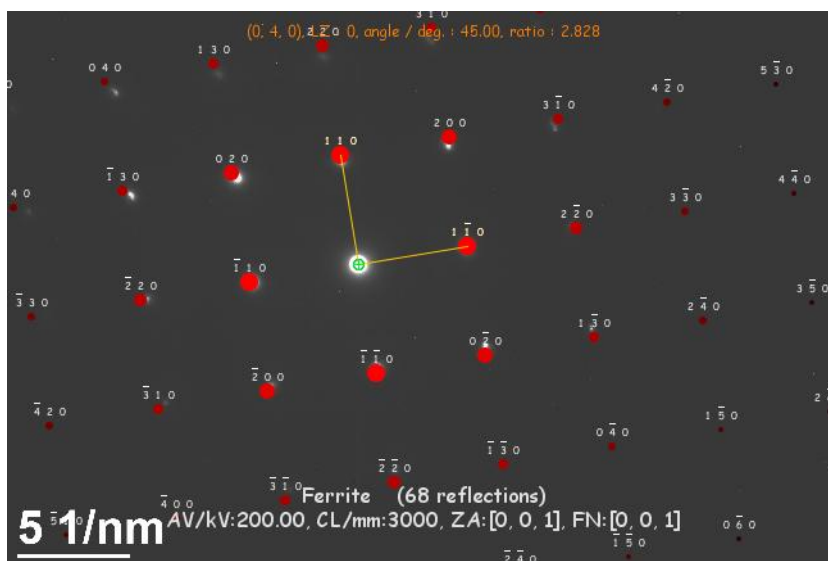
Rys. 6.23. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 2 (a) i obszaru 3(b) na rys. 6.21 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

Na rysunku 6.24. przedstawiono mikrostrukturę obszaru 3 obserwowaną przy większym powiększeniu. Odpowiada ona obrazom fazy S przedstawianym w literaturze [65, 90] i przedstawiającym silnie zdeformowany obszar struktury o budowie lamelarnej z licznymi mikrobliźniakami i błędami ułożenia. Jednakże jednoznaczny opis obserwowanej mikrostruktury wymagałby dalszych zaawansowanych badań metodami HRTEM.



Rys. 6.24. Mikrostruktura obszaru 3 zaznaczonego na rys. 6.21

**Obszar 4.** Pod ziarnem austenitu znajdowało się ziarno ferrytu (obszar 4 na rys. 6.21). Dyfraktogram elektronowy i jego identyfikację przedstawiono na rys. 6.25.



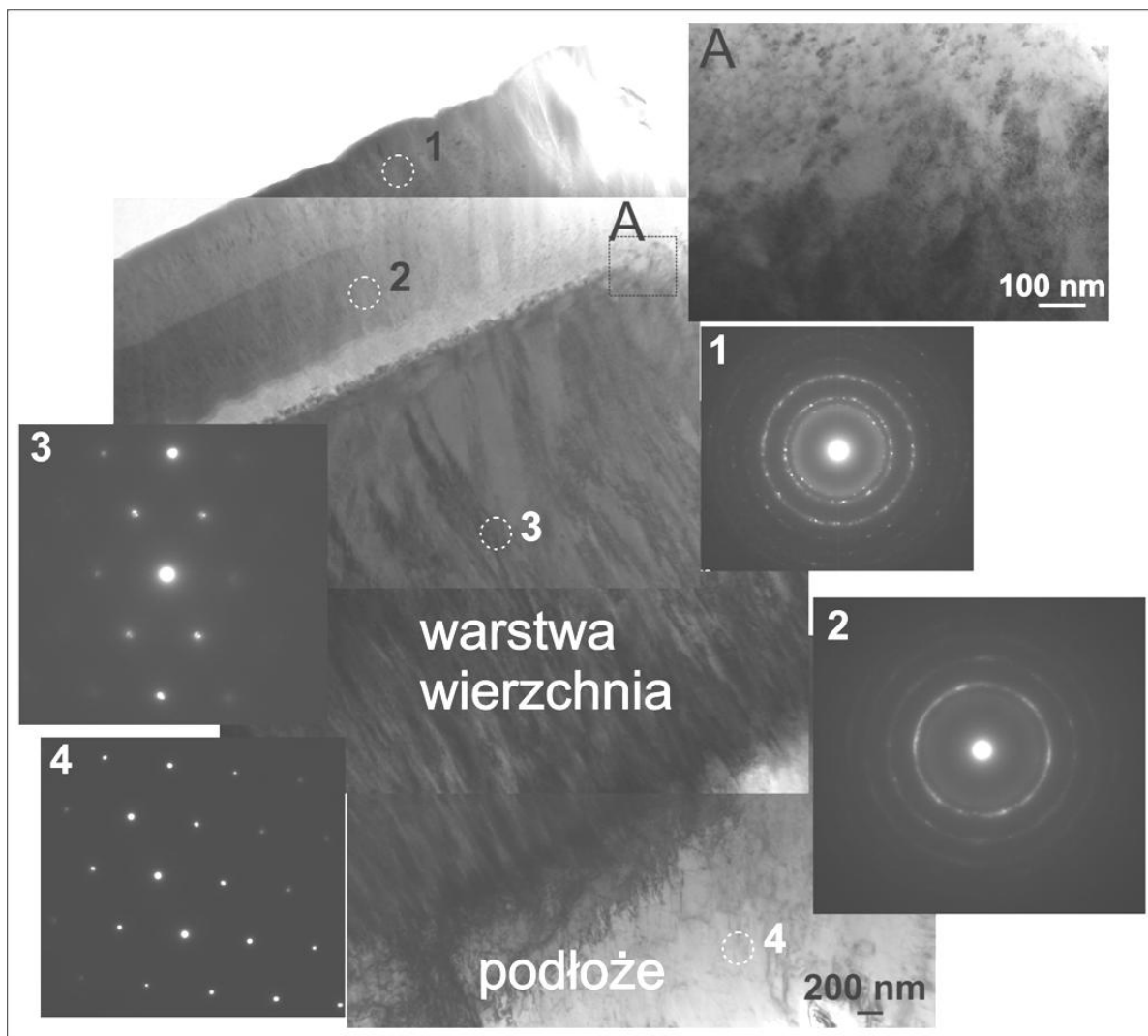
Rys. 6.25. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 4 na rys. 6.21 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

**Warstwa azotowana w temperaturze 400°C, w atmosferze 100% amoniaku, 3 godziny**

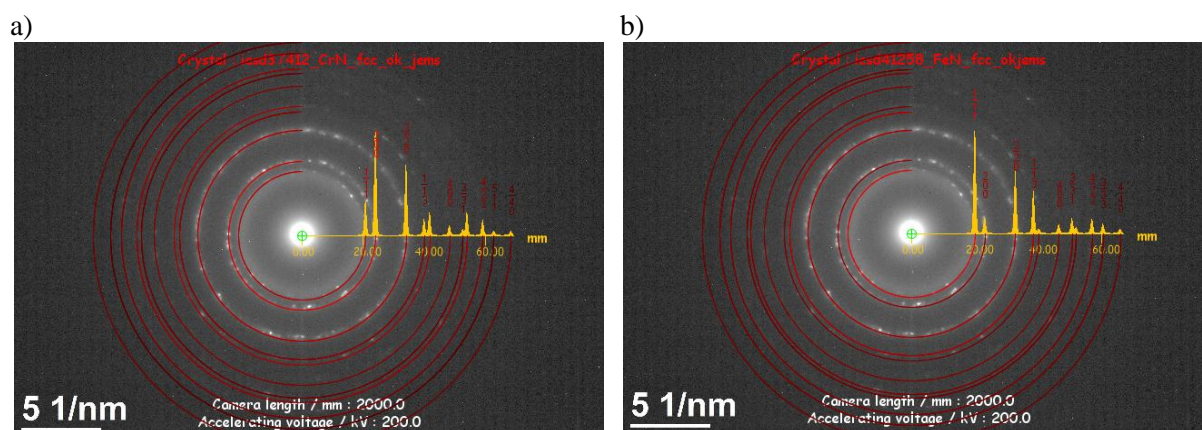
**Obszar na ziarnie ferrytu:** Na rys. 6.26 pokazano mikrostrukturę warstwy utworzonej na ziarnie ferrytu. W obszarze badanym zidentyfikowano 4 obszary, różniące się morfologią i składem fazowym.

Na powierzchni (obszar 1 i 2) występowała warstwa azotków o grubości ok. 1,7  $\mu\text{m}$  (rys. 6.26). Dyfraktogramy elektronowe wykonane z tych obszarów 1 i 2 warstwy (oznaczone jako 1 i 2 na rys. 6.26) wykazują pierścieniowy charakter. Identyfikacje dyfraktogramu 1 przedstawiono na rys. 6.27, zaś dyfraktogramu 2 na rys. 6.28. Podobnie, jak w przypadku warstwy azotowanej w atmosferze 50% amoniaku, dyfraktogramy elektronowe z obszarów 1 i 2 wykazują dobre dopasowanie do teoretycznych dyfraktogramów elektronowych dla fazy CrN i FeN.

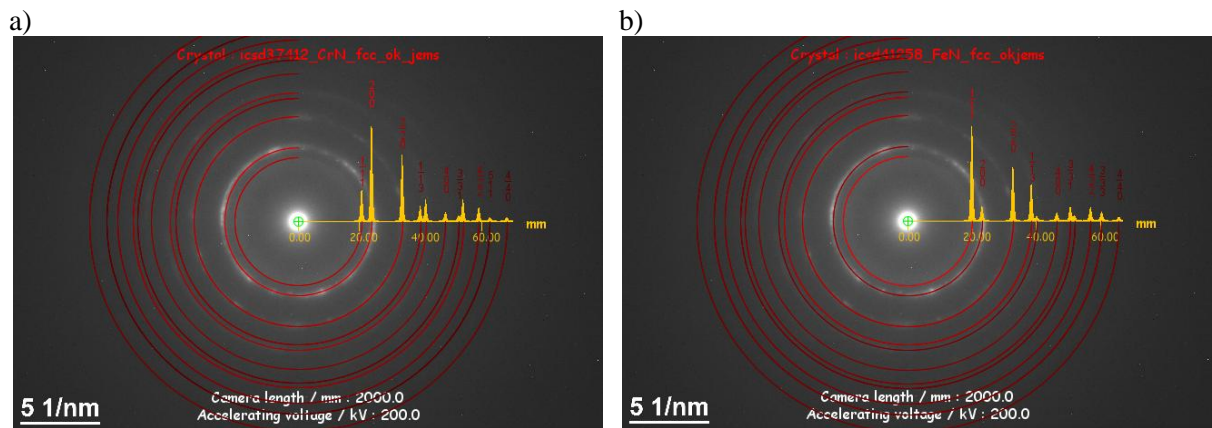




Rys. 6.26. Mikrostruktura stali austenityczno-ferrytycznej po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 100%, obszar warstwy na ziarnie ferrytu. TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego

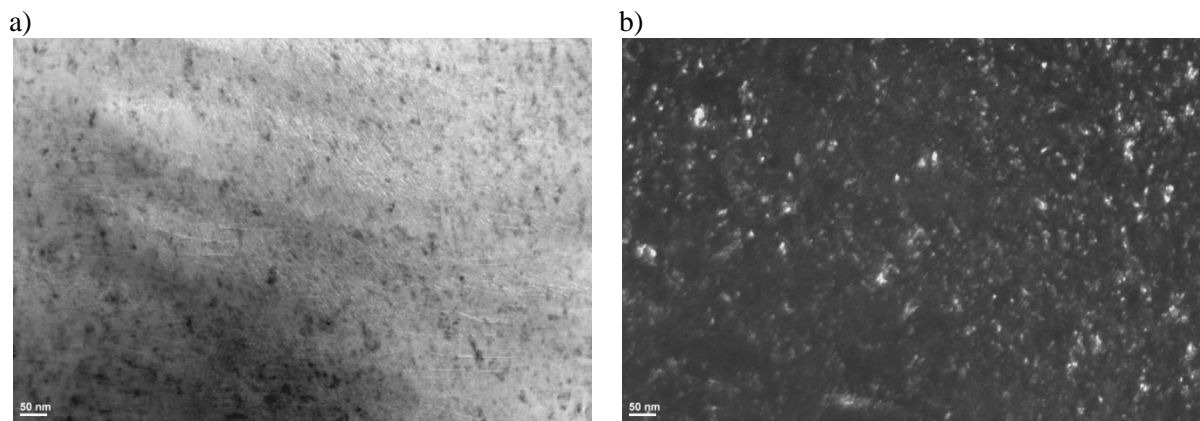


Rys. 6.27. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 1 na rys. 6.26 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS jako CrN (a) oraz jako FeN (b)



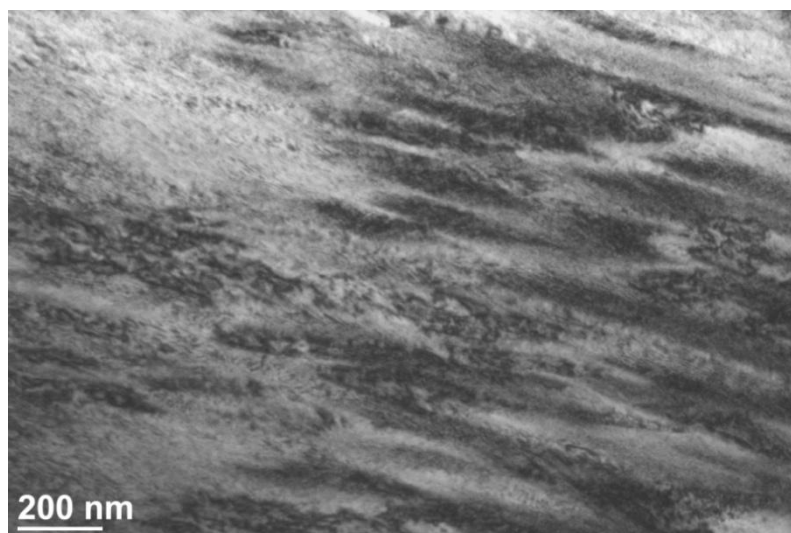
Rys. 6.28. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 2 na rys. 6.26 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS jako CrN (a) oraz jako FeN (b)

Średnica nanokrystalitów azotków oszacowana na obrazach wykonanych w ciemnym polu widzenia wynosiła poniżej 20 nm (rys. 6.29).



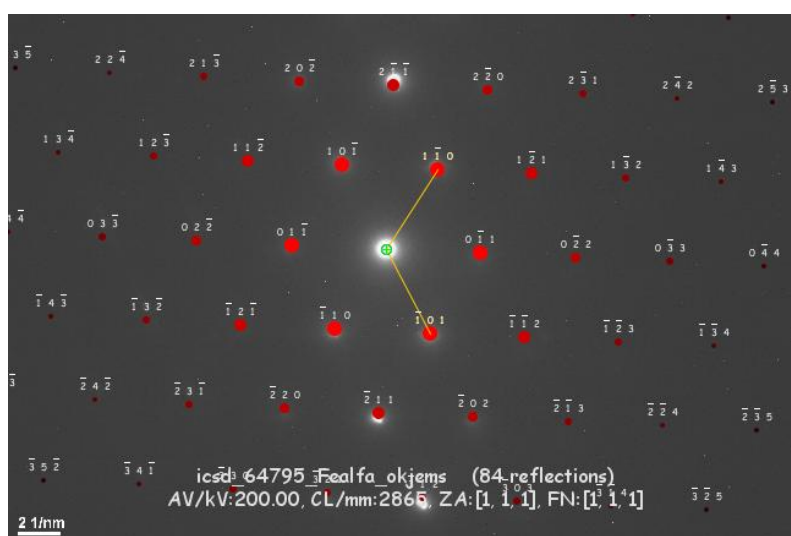
Rys. 6.29. Mikrostruktura warstwy azotków na stali austenityczno-ferrytycznej po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 100%, próbka 4. TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego, a) obraz w jasnym polu widzenia, b) obraz w ciemnym polu widzenia z refleksu 200

Pod warstwą azotków występowała strefa o grubości ok. 3,9  $\mu\text{m}$  zbudowana z martenzytu (rys. 6.1.30.). Dyfraktogram elektronowy z tego obszaru przedstawiono na rys. 6.26. (oznaczony numerem 3), zaś jego identyfikację na rys. 6.31.



Rys. 6.30. Mikrostruktura warstwy wierzchniej na stali austenityczno-ferrytycznej po azotowaniu w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości amoniaku 100%, obszar na ziarnie ferrytu. TEM, cienka folia z przekroju poprzecznego

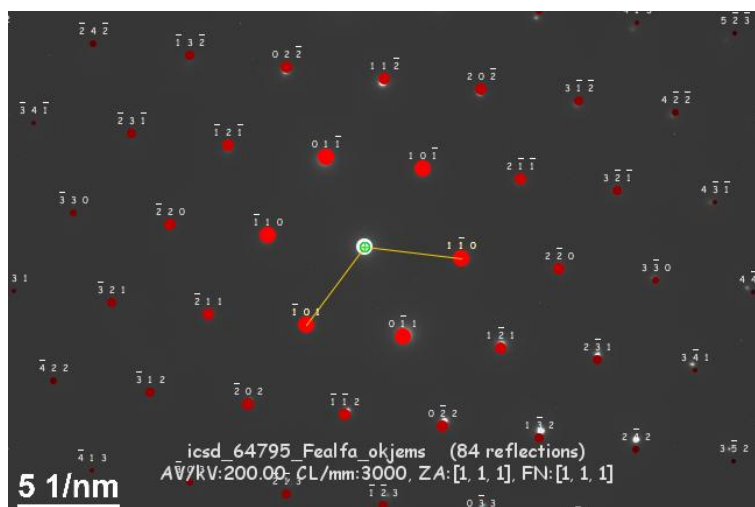
Odległość międzypłaszczyznowa dla płaszczyzny (110) na eksperymentalnym dyfraktogramie elektronowym wynosi 0,224 nm, zaś dla Fe  $\alpha$   $d_{110}=0,204$  nm. Różnica odległości międzypłaszczyznowej dla płaszczyzny (110) pomiędzy dyfraktogramem eksperymentalnym, a dyfraktogramem teoretycznym dla Fe  $\alpha$  wynosiła ok. 10%.



Rys. 6.31. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 3 na rys. 6.24 i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

W podłożu stwierdzono występowanie ferrytu (dyfraktogram elektronowy oznaczony 4 na rys. 6.26). Identyfikacje dyfraktogramu przedstawiono na rys. 6.32. Odległość międzypłaszczyznowa dla płaszczyzny (110) na eksperymentalnym dyfraktogramie elektronowym oznaczonym 4 wynosi 0,214 nm. Różnica odległości międzypłaszczyznowej dla płaszczyzny

(110) pomiędzy dyfraktogramem eksperymentalnym, a dyfraktogramem teoretycznym dla Fe  $\alpha$  wynosiła ok. 5%.



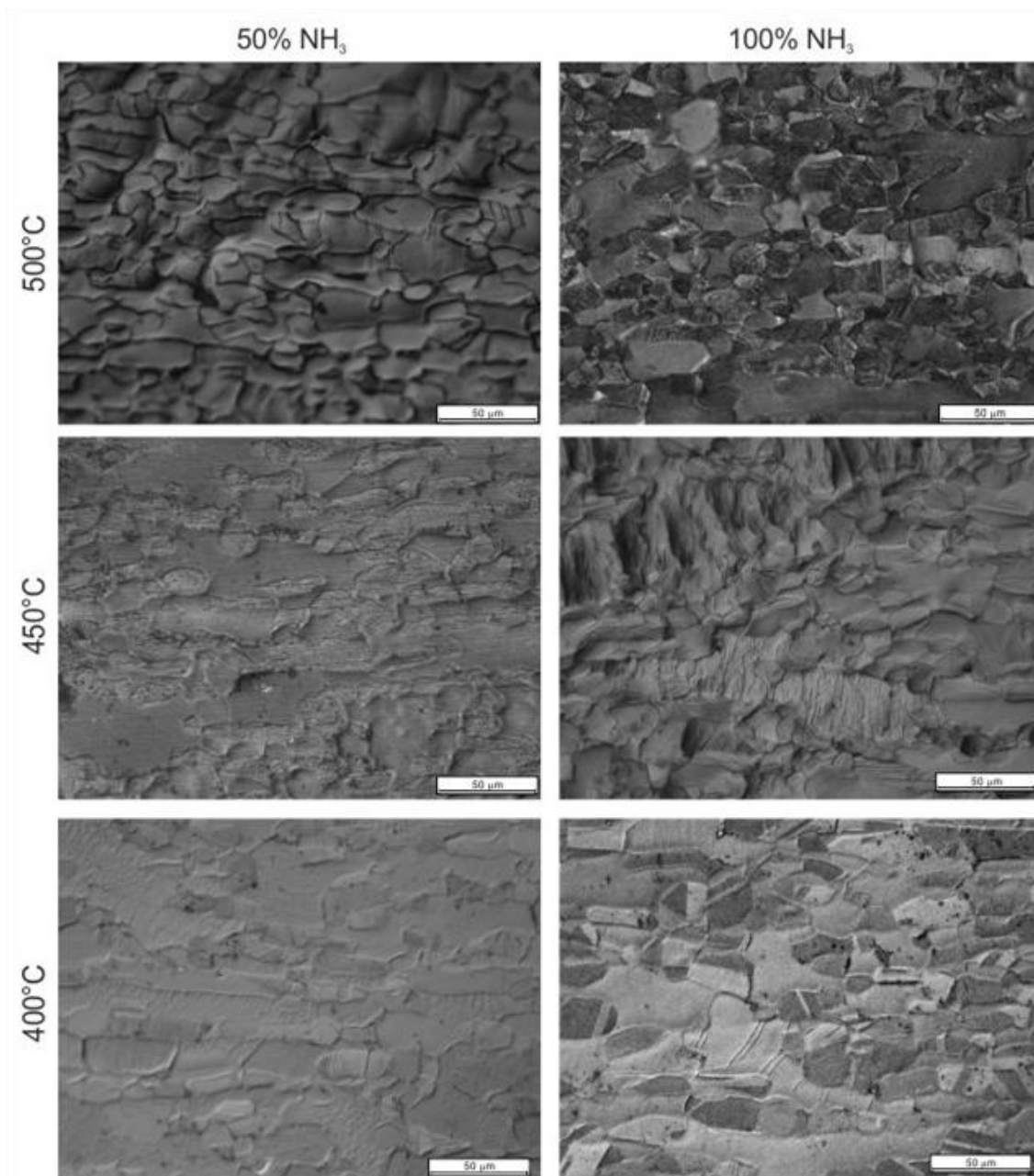
Rys. 6.32. Dyfraktogram elektronowy wykonany z obszaru 4 na rys. 6.26. i jego identyfikacja za pomocą programu komputerowego JEMS

### Obszar na ziarnie austenitu:

W przypadku próbek azotowanych w atmosferze 100% NH<sub>3</sub>, mimo wielokrotnych prób, nie udało się przygotować cienkiej folii z przekroju poprzecznego zawierającej „transparentne” do badań TEM obszary z ziarnami austenitu w warstwie wierzchniej. Przyczyną były prawdopodobnie zbyt duże naprężenia własne występujące w warstwie, prowadzące do rozkruszania się preparatu.

#### 6.1.3. Powierzchnia warstw azotowanych

Na rysunku 6.33 pokazano powierzchnie wybranych warstw azotowanych, żeby zilustrować ogólny charakter zmian obserwowanych na powierzchni. Powierzchnię stali ferrytyczno-austenitycznej po azotowaniu, cechowało powstawanie charakterystycznego reliefu. Zarówno wzrost temperatury jak i zawartości amoniaku w atmosferze powodowały jego powiększanie. Nie obserwowano wyraźnych pęknięć czy wykruszeń warstwy, jak to jest często obserwowane w przypadku niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej [32]. Można natomiast zaobserwować, że stan naprężeń w warstwie prowadzi do lokalnych odkształceń, szczególnie widocznych na ziarnach ferrytu.



Rys. 6.33. Powierzchnie warstw azotowanych stali ferrytyczno austenitycznej przy różnych parametrach obróbki

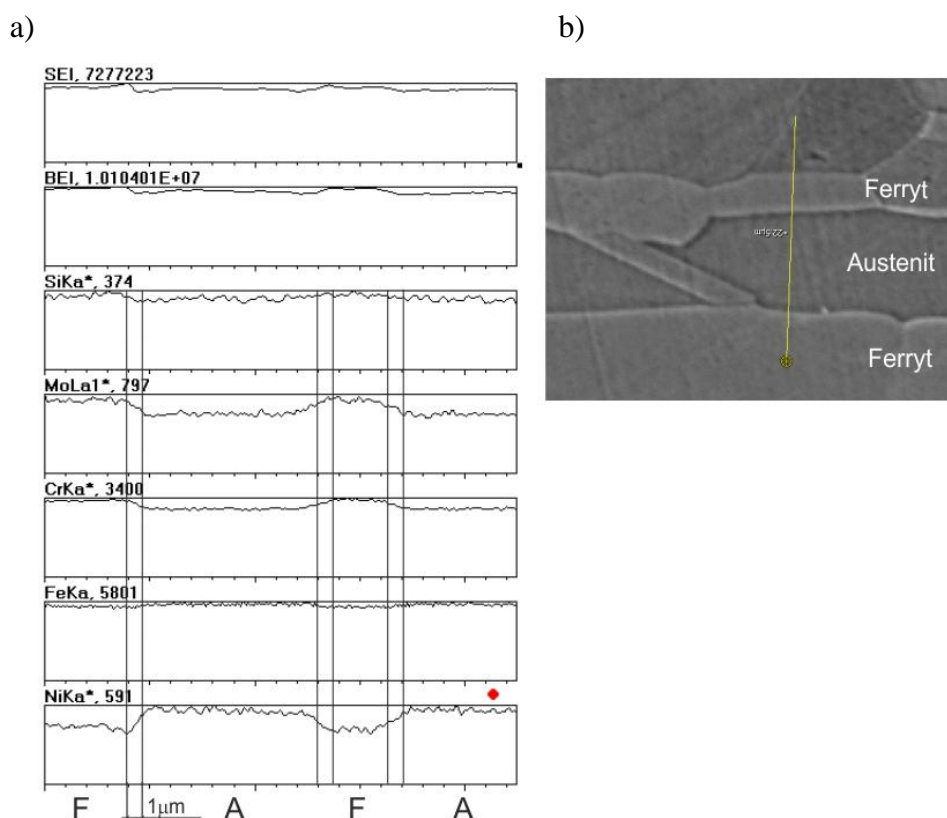
#### 6.1.4. Skład chemiczny podłoża i zawartość azotu w warstwie azotowanej

Zbadano skład chemiczny podłoża, z uwzględnieniem różnic wynikających z dwufazowej jego budowy. W tabeli 6.1 przedstawiono wyniki pomiarów dla ziaren ferrytu i austenitu. Badania potwierdziły dane literaturowe dotyczące rozkładu pierwiastków stopowych pomiędzy obiema fazami. Ziarna ferrytu charakteryzowała wyższa zawartość chromu i niższa zawartość niklu niż ziarna austenitu. W ziarnach ferrytu stwierdzono również nieco większą zawartość molibdenu.

Tabela 6.1. Skład chemiczny stali duplex w zależności od struktury [%mas.] [92]

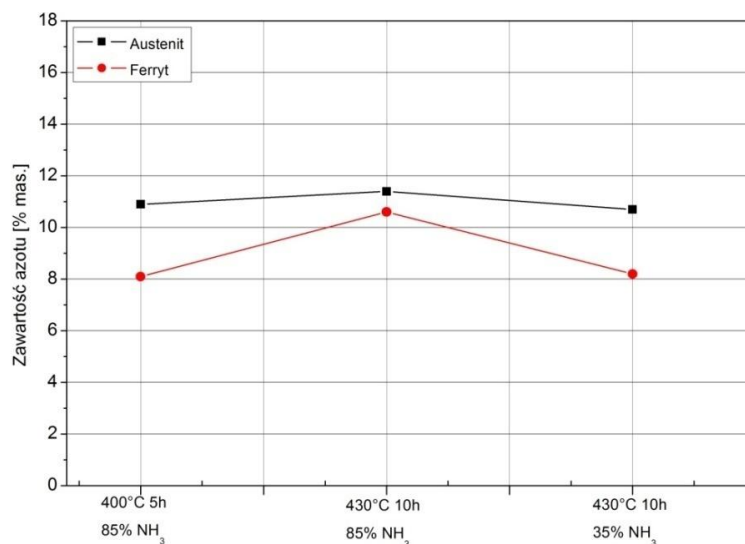
Struktura	Cr	Ni	Mo	Si
Ferryt	25,25 ± 0,13	4,55 ± 0,24	2,94 ± 0,19	0,42 ± 0,02
Austenit	22,24 ± 0,08	6,41 ± 0,24	1,73 ± 0,07	0,38 ± 0,04

Lokalne różnice w składzie chemicznym potwierdziła również analiza liniowa rozkładu podstawowych pierwiastków stopowych (rys. 6.34) Stwierdzono, obecność strefy przejściowej pomiędzy ziarnami ferrytu i austenitu, gdzie w widoczny, stopniowy sposób następuje zmiana składu chemicznego pomiędzy sąsiadującymi ziarnami ferrytu i austenitu stali duplex. Grubość tej strefy jest rzędu 1 mikrometra i w większej części znajdują się na ziarnie ferrytu.

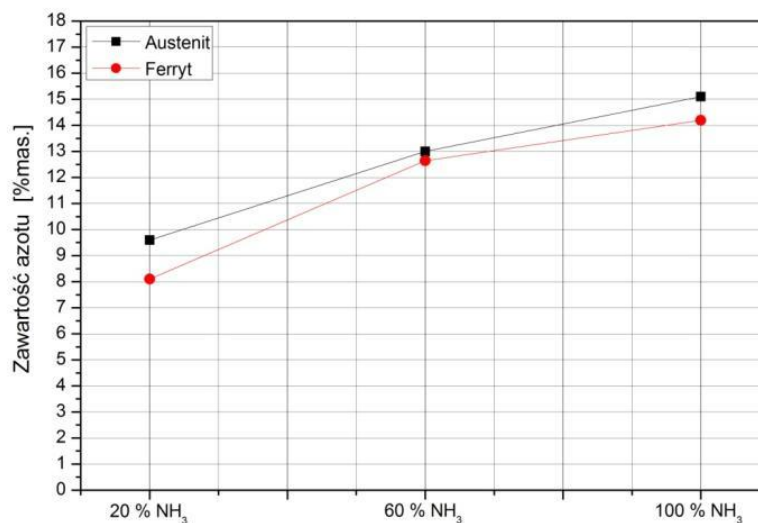


Rys. 6.34. Rozkład liniowy pierwiastków (Si, Mo, Cr, Fe, Ni) na powierzchni stali duplex (a), miejsce analizy liniowej metodą EDS (b) [92]

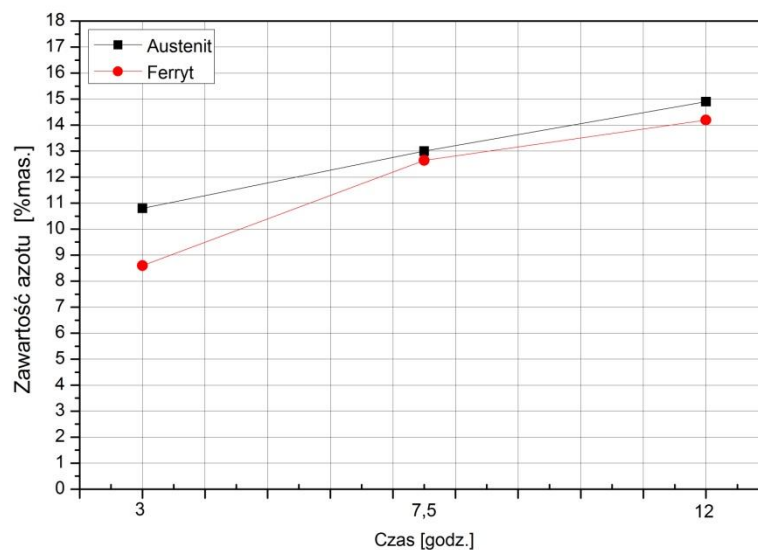
Na rysunkach 6.35-6.38 przedstawiono porównanie pomiarów zawartości azotu w warstwach azotowanych stali duplex, zmierzone oddzielnie na ziarnach ferrytu i austenitu. Pomiaru dokonano od powierzchni warstwy. Tylko w przypadku warstw azotowanych w temperaturze powyżej 500°C pomiar wykonano na przekroju poprzecznym (rys. 6.38), gdyż w tym przypadku niemożliwe było jednoznaczne rozróżnienie między ziarnami ferrytu i austenitu przy badaniach od powierzchni na mikroskopie skaningowym.



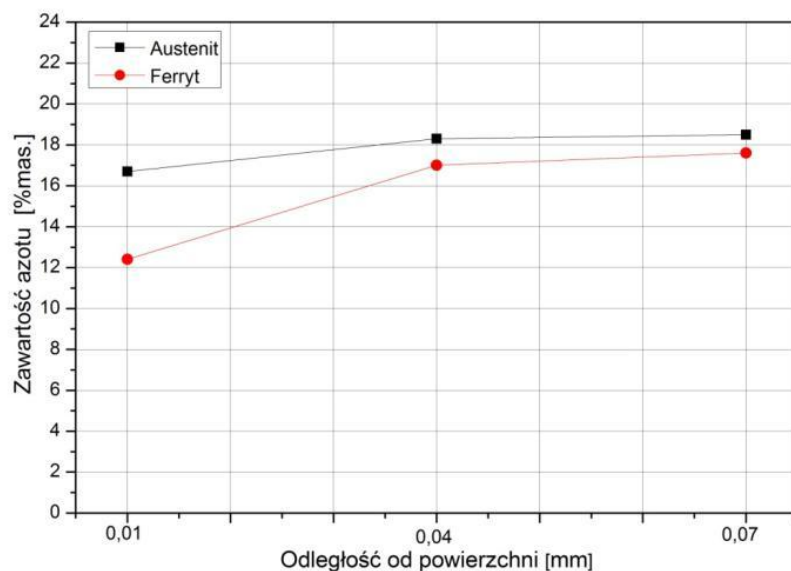
Rys.6.35. Zawartość azotu warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenicznej w temperaturze 400-430°C, pomiar wykonano od powierzchni



Rys. 6.36. Zawartość azotu warstwy azotowanej w temperaturze 475°C w różnych atmosferach azotujących przy stałym czasie procesu 7,5 godz., pomiar wykonano od powierzchni



Rys. 6.37. Zawartość azotu warstwy azotowanej w temperaturze 475°C dla różnych czasów obróbki cieplno-chemicznej w stałej atmosferze azotującej 60% NH<sub>3</sub>, pomiar wykonano od powierzchni [97]



Rys.6.38. Zawartość azotu w warstwie azotowanej stali duplex w funkcji odległości od powierzchni, mierzona na przekroju poprzecznym. Proces azotowania prowadzono w temperaturze 550°C 60%  $NH_3$  w czasie 7,5 godz. [97]

Dla wszystkich badanych warstw zawartość azotu w części warstwy wytworzonej na ferrycie była niższa od zawartości azotu na części warstwy wytworzonej na austenicie. Analiza wyników wykazała również, że zarówno wzrost zawartości amoniaku w atmosferze azotującej jak i wydłużenie czasu obróbki prowadziło do zwiększenia zawartości azotu w warstwie wytworzonej zarówno w ferrycie jak i austenicie.



### 6.1.5. Kinetyka azotowania

Wyniki pomiarów grubości dla badanych warstw azotowanych z planu Hartley'a przedstawiono w tabeli 6.2, a wyniki pomiarów grubości dla pozostałych warstw w tabeli 6.3.

Tabela 6.2. Zmierzona grubość warstwy azotowanej dla próbek z planu Hartley'a

Parametry procesu azotowania			Pomierzona grubość warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej [ $\mu\text{m}$ ]
Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Atmosfera azotująca [% $\text{NH}_3$ ]	Czas [godz.]	
400	85	5	4,4 $\pm$ 0,62
430	35	10	6,2 $\pm$ 0,78
	85		9,6 $\pm$ 0,64
475	60	3	12,7 $\pm$ 1,2
	60	7,5	22 $\pm$ 2,14
	60	12	30,7 $\pm$ 3,13
	7,5	20	13,8 $\pm$ 1,25
	7,5	60	22,6 $\pm$ 2,07
	7,5	100	29,5 $\pm$ 3,74
520	35	5	33,1 $\pm$ 2,27
550	60	7,5	81,7 $\pm$ 2,78

Tabela 6.3. Wyniki pomiarów grubości dla pozostałych warstw azotowanych

Parametry procesu azotowania			Pomierzona grubość warstwy azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej [ $\mu\text{m}$ ]
Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Atmosfera azotująca [% $\text{NH}_3$ ]	Czas [godz.]	
400	50	3	2 $\pm$ 0,45
	100		4 $\pm$ 0,68
	50	5	2,9 $\pm$ 0,59
450	50	3	7,2 $\pm$ 0,86
	100		9,5 $\pm$ 0,97
	50	5	10,5 $\pm$ 1,19
500	50	3	19,3 $\pm$ 1,25
	100		27,6 $\pm$ 1,87
	80	5	38,1 $\pm$ 1,89

## **6.2. Wpływ parametrów obróbki gazowej na formowanie warstwy azotowanej na ferrytycznej stali odpornej na korozję**

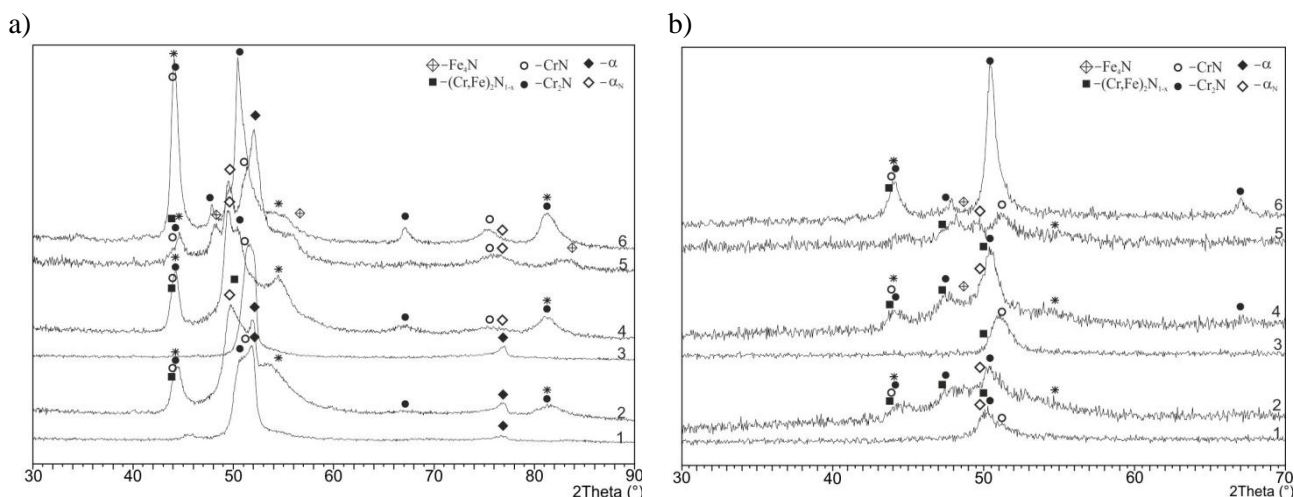
Analiza literaturowa zagadnień związanych z azotowaniem niskotemperaturowym stali odpornej na korozję, dostarcza wiele informacji dotyczących azotowania stali austenitycznej, natomiast informacje z tego zakresu dla stali ferrytycznej są bardzo ograniczone. Złożoność zjawisk występujących przy azotowaniu dwufazowej stali ferrytyczno-austenitycznej powoduje, że w skutek nakładania się informacji pochodzących od azotowanych obszarów ferrytycznych i austenitycznych ich interpretacja jest utrudniona. Dlatego w pracy część badań skoncentrowano również na azotowaniu ferrytycznej stali odpornej na korozję. Badania dotyczyły mikrostruktury i budowy fazowej otrzymanych warstw na stali odpornej na korozję o różnej zawartości chromu jak i z dodatkiem niklu. Skład chemiczny stali ferrytycznych poddanych azotowaniu przedstawiono w tabeli 5.1.

### ***6.2.1. Budowa fazowa warstw azotowanych stali ferrytycznej***

Dyfraktogramy rentgenowskie zebrane z powierzchni warstw azotowanych różnych gatunków stali ferrytycznej odpornej na korozję przedstawiono na rysunkach 6.40-6.43.

Budowa fazowa warstw zależała zarówno od temperatury jak i składu atmosfery azotującej. Również skład chemiczny stali wpływał na budowę fazową warstwy. Dla wszystkich badanych stali wzrost temperatury jak i zawartości amoniaku w atmosferze powodował większą skłonność do tworzenia azotków. W warstwach azotowanych w niskiej temperaturze (400°C) identyfikowano w warstwach niewielkie ilości azotku chromu  $\text{Cr}_2\text{N}$ . W warstwach azotowanych w temperaturze 450°C dodatkowo można zidentyfikować azotek chromu  $\text{CrN}$ , a w atmosferze 100%  $\text{NH}_3$  dodatkowo  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Ich ilość wzrasta ze wzrostem temperatury azotowania. Obserwacje te dotyczyły wszystkich badanych gatunków stali ferrytycznej.

Wszystkie refleksy od faz azotkowych charakteryzuje mała intensywność i duża szerokość połówkowa. Taki sam obraz dyfrakcyjny tych faz był obserwowany przez innych badaczy [74, 81] i wiąże się go z submikroskopowym rozmiarem wydzieleni, tworzących się w niskiej temperaturze.

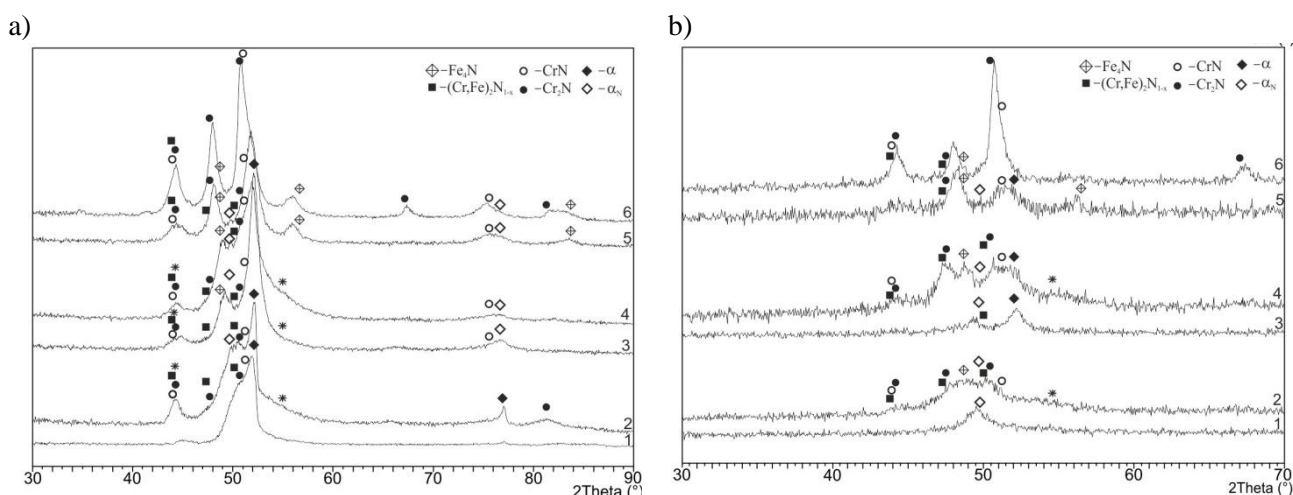


Rys.6.40. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali X10Cr13 w temperaturze i atmosferze azotującej: 1 – 400°C, 50% NH<sub>3</sub>; 2 – 400°C, 100% NH<sub>3</sub>; 3 – 450°C, 50% NH<sub>3</sub>; 4 – 450°C, 100% NH<sub>3</sub>; 5 – 500°C, 50% NH<sub>3</sub>; 6 – 500°C, 100% NH<sub>3</sub>; przez 3 godziny, a) dyfraktogramy zebrane w geometrii Bragg-Brentano, b) przy stałym kącie padania ( $\omega=3^\circ$ ), CoK $\alpha$

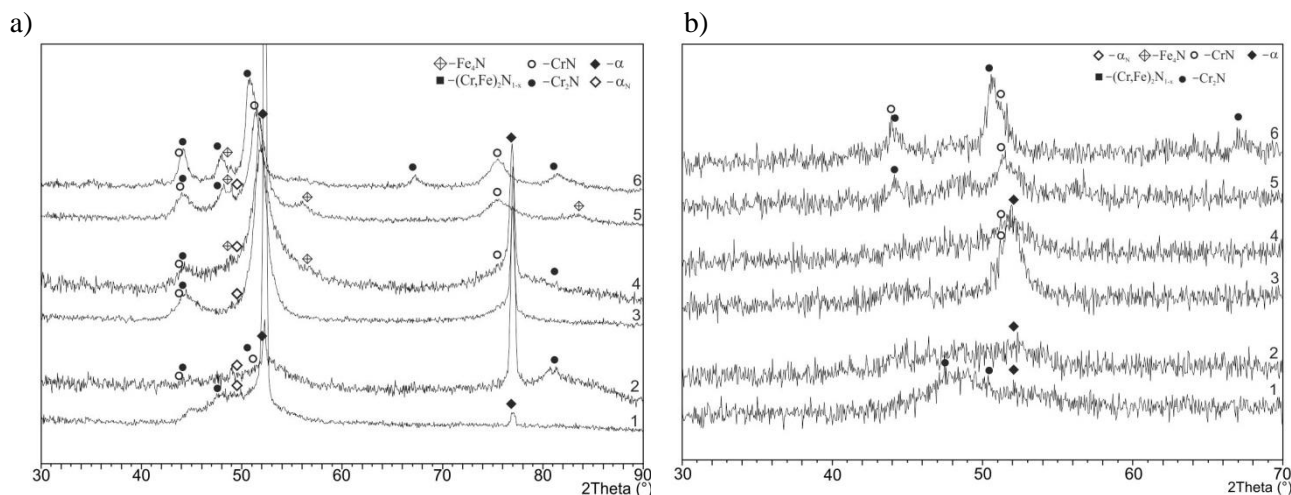
We wszystkich dyfraktogramach można również znaleźć charakterystyczne plateau, którego obecność wiązana jest z fazą „expanded martensite” [74-75]. Jego położenie tylko nieznacznie zmieniało się ze wzrostem temperatury i zawartości amoniaku w atmosferze, przesuwa-  
jąc się ze wzrostem tych parametrów w kierunku mniejszych kątów  $2\theta$ . Różnica w położeniu refleksu w badanym zakresie parametrów azotowania wynosiła ok.  $0,5^\circ$ . W warstwach azotowanych na stali utwardzanej wydzieleniowo stwierdzono również obecność refleksów od fazy S (rys. 6.43). Ich identyfikacja jest zgodna z danymi dotyczącymi tego typu stali prezentowanymi w literaturze [12].

W dyfraktogramach warstw na stali niezawierającej niklu (rys. 6.40, 6.41 i 6.42) uzyskanych podczas azotowania w atmosferze 100% amoniaku stwierdzono obecność dodatkowego refleksu w okolicach kąta  $54-55^\circ$ . Położenie tego refleksu odpowiada położeniom refleksu od fazy S identyfikowanego w stali 17-4PH. Przy założeniu, że jest to refleks (200) fazy S, odpowiadający mu refleks od rodziny płaszczyzn (111) powinien być obserwowany w okolicy pozycji kątowej  $44^\circ$ . Na analizowanych dyfraktogramach można zaobserwować w tym miejscu wyraźny refleks, którego położenie jednak w przybliżeniu odpowiada położeniu refleksu azotków Cr<sub>2</sub>N i CrN. O ile jednak ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost intensywności refleksów dla tych azotków, intensywność refleksu przypisanego fazie S maleje z temperaturą. Refleks ten obserwowany jest zarówno w stali chromowej o zawartości 13 jak i 17% chromu, jednakże jego intensywność jest znacznie mniejsza w stali o wyższej zawartości chromu. W stali tej refleks ten prawie całkowicie zanika w warstwach azotowanych w temperaturze 500°C. W stali o zawartości chromu 24%, refleksu takiego nie obserwuje się.

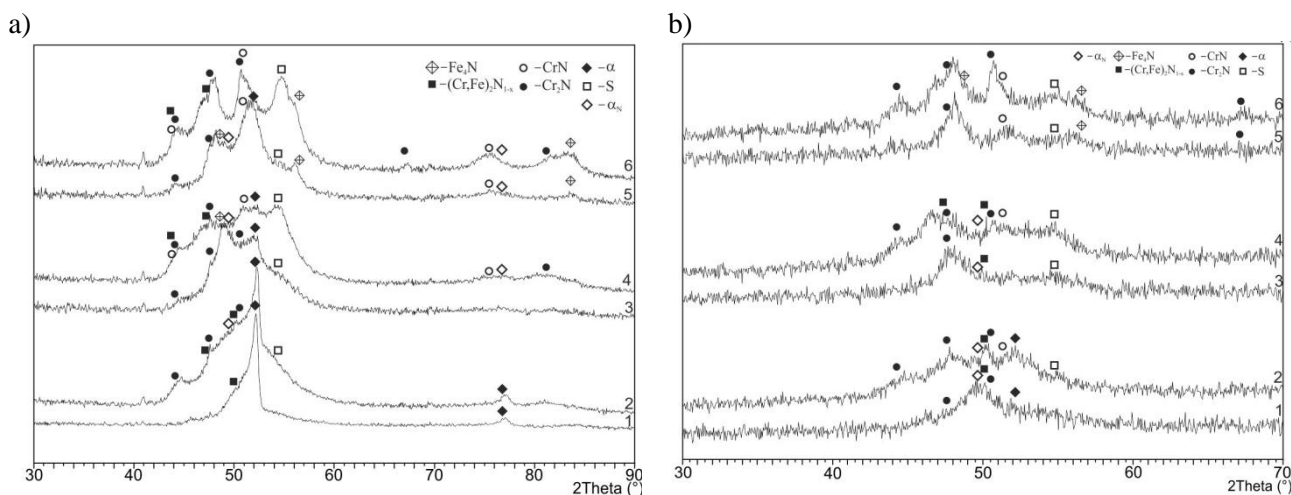
W tej pozycji kątowej Bell i in. [75] identyfikował drugi refleks dla „expanded martensite”. Jednakże Christiansen i in. [76] obserwowali pojawianie się fazy S w chromowej stali ferrytycznej, o ile proces azotowania prowadzony był w atmosferze o wysokim potencjale azotowym. Zgodnie z ich obserwacjami, wysoka zawartość azotu w stali sprzyja stabilizacji austenitu i powstawaniu fazy S. Natomiast podwyższanie zawartości chromu w stali, który jest pierwiastkiem stabilizującym ferryt, redukuje ten wpływ i powoduje mniejszą skłonność do powstawania fazy S, tak jak to obserwowano w niniejszych badaniach.



Rys. 6.41. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali X10Cr17 w temperaturze i atmosferze azotującej: 1 – 400°C, 50% NH<sub>3</sub>; 2 – 400°C, 100% NH<sub>3</sub>; 3 – 450°C, 50% NH<sub>3</sub>; 4 – 450°C, 100% NH<sub>3</sub>; 5 – 500°C, 50% NH<sub>3</sub>; 6 – 500°C, 100% NH<sub>3</sub>; przez 3 godziny, a) dyfraktogramy zebrane w geometrii Bragg-Brentano, b) przy stałym kącie padania ( $\omega=3^\circ$ ), CoK $\alpha$



Rys. 6.42. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali H24JS w temperaturze i atmosferze azotującej: 1 – 400°C, 50% NH<sub>3</sub>; 2 – 400°C, 100% NH<sub>3</sub>; 3 – 450°C, 50% NH<sub>3</sub>; 4 – 450°C, 100% NH<sub>3</sub>; 5 – 500°C, 50% NH<sub>3</sub>; 6 – 500°C, 100% NH<sub>3</sub>; przez 3 godziny, a) dyfraktogramy zebrane w geometrii Bragg-Brentano, b) przy stałym kącie padania ( $\omega=3^\circ$ ), CoK $\alpha$



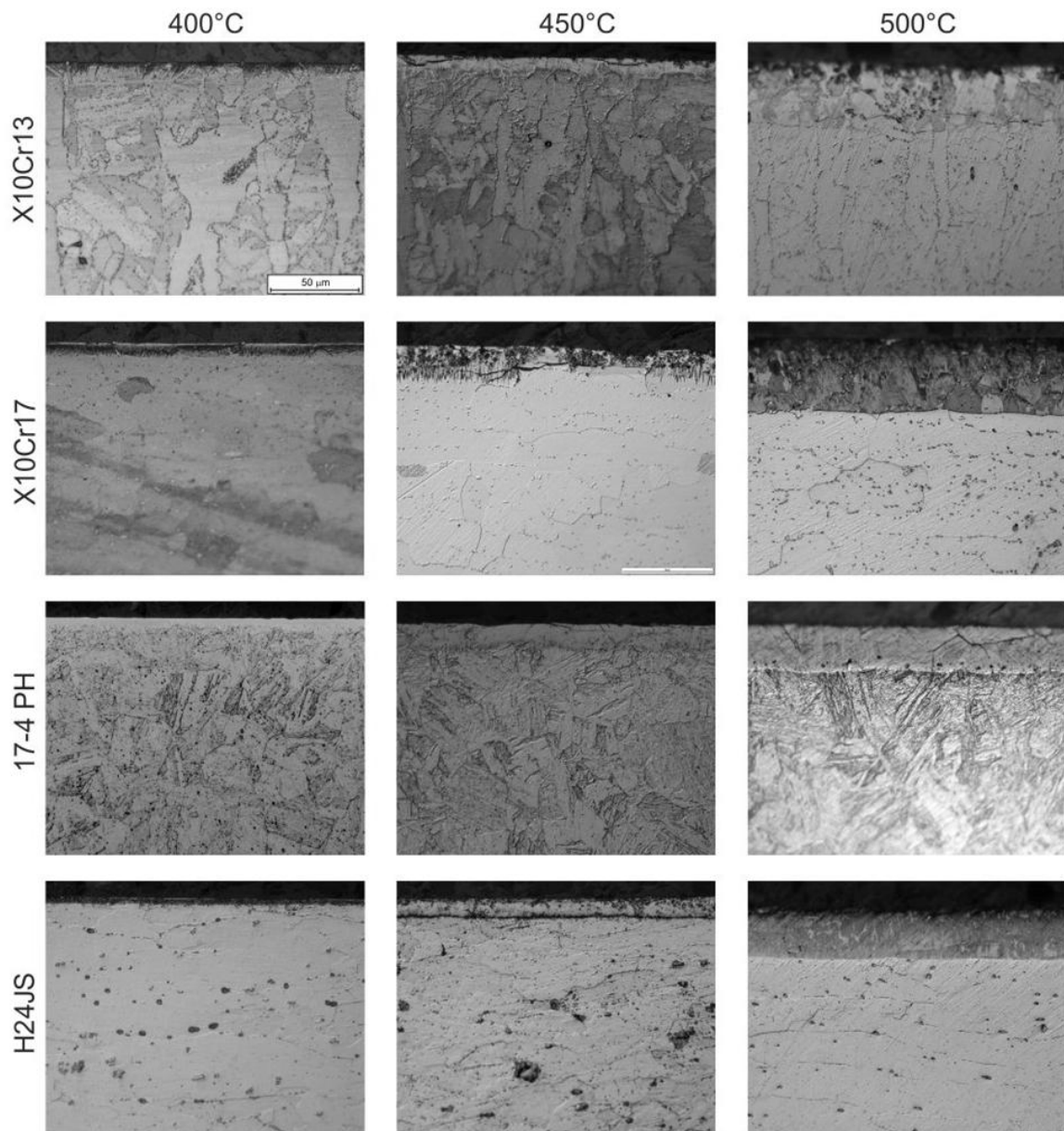
Rys. 6.43. Dyfraktogramy XRD warstw azotowanych stali 17-4PH w temperaturze i atmosferze azotującej: 1 – 400°C, 50% NH<sub>3</sub>; 2 – 400°C, 100% NH<sub>3</sub>; 3 – 450°C, 50% NH<sub>3</sub>; 4 – 450°C, 100% NH<sub>3</sub>; 5 – 500°C, 50% NH<sub>3</sub>; 6 – 500°C, 100% NH<sub>3</sub>; przez 3 godziny, a) dyfraktogramy zebrane w geometrii Bragg-Brentano, b) przy stałym kącie padania ( $\omega=3^\circ$ ), CoK $\alpha$

### 6.2.2. Mikrostruktura warstw azotowanych ferrytycznej stali odpornej na korozję

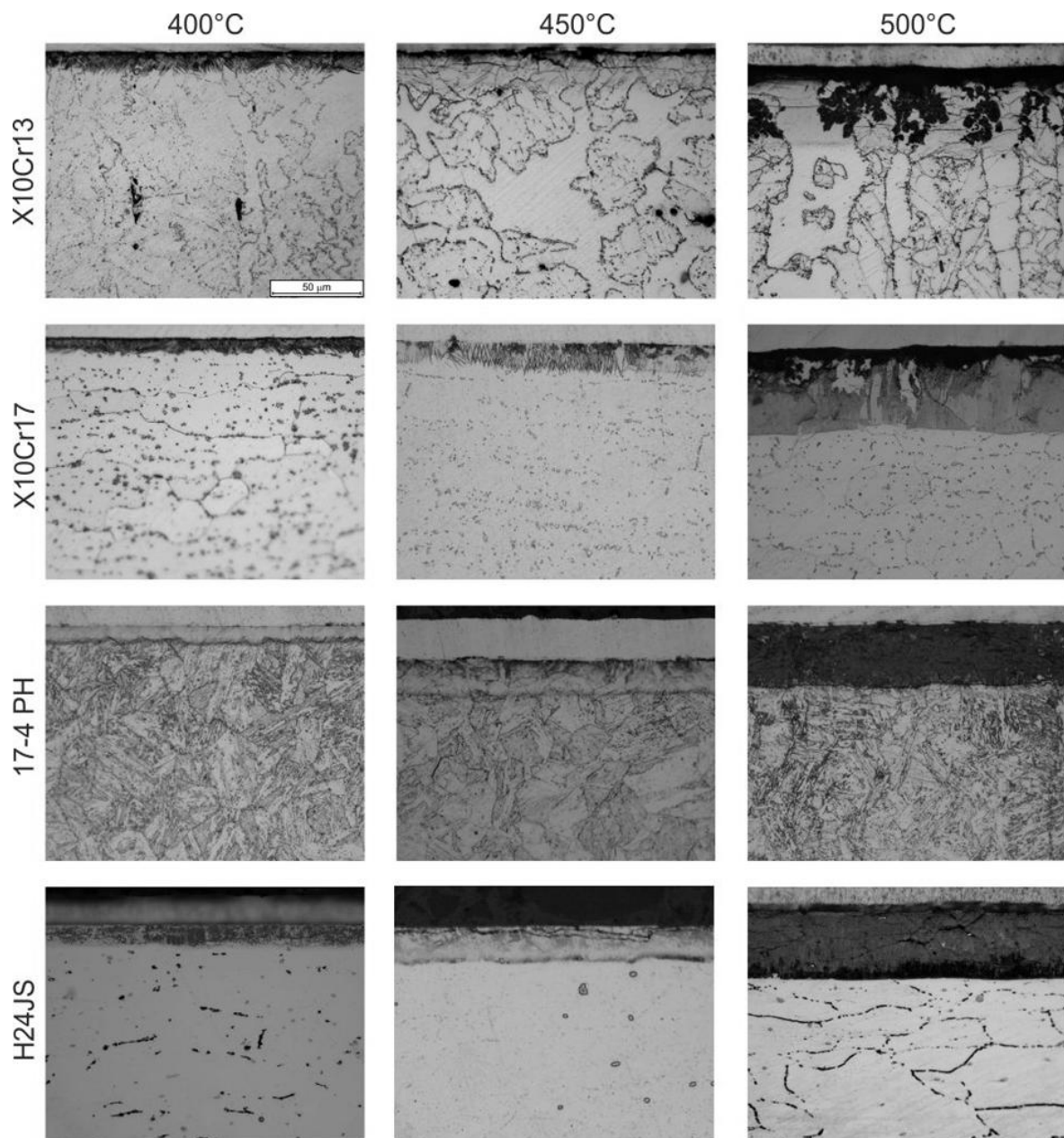
Mikrostruktury otrzymanych warstw azotowanych stali wysokochromowej uzyskanych w różnych warunkach azotowania przedstawiono na rys. 6.44 (50% NH<sub>3</sub>) i 6.45 (100% NH<sub>3</sub>). Otrzymane warstwy były równomierne i ciągłe.

Na otrzymanych mikrofotografiach warstw można zauważyć różnice w odporności na czynnik trawiący, jednakże w tym wypadku należy z dużą ostrożnością podchodzić do porównywania poszczególnych warstw. Warunki trawienia dla poszczególnych warstw mogą być nieporównywalne między sobą, tak jak i odporność na trawienie podłoży o różnym składzie chemicznym. Nie mniej jednak można zaobserwować, że najlepszą odporność na trawienie wykazywała warstwa na stali utwardzanej wydzieleniowo. Choć warstwa uzyskana na tej stali w temperaturze 500°C i w atmosferze 100% amoniaku wytrawiła się najsilniej ze wszystkich warstw. Należy również zauważyć, że podatność na trawienie jest zbliżona na całej grubości warstwy. Nie obserwuje się w tym przypadku silniejszego wytrawiania w obszarze podpowierzchniowym charakterystycznego dla warstw azotowanych stali austenitycznej [95, 96], a związanego ze stopniową dekompozycją fazy S w trakcie procesu azotowania.

Można zaobserwować, że zarówno wzrost temperatury jak i wzrost zawartości amoniaku powoduje otrzymywanie grubszych warstw. Równocześnie jednak warstwy otrzymane w wyższej temperaturze i w atmosferze o wyższej zawartości amoniaku (100%) trawią się silniej. Obserwacja ta jest w pewnym stopniu skorelowana z obserwacjami dotyczącymi wzrostu intensywności wydzielenia azotków w tych warunkach.



Rys.6.44. Przekrój poprzeczny przez warstwę azotowaną gazowo stali X10Cr13, X10Cr17, 17-4PH, H24JS w temperaturze azotowania 400, 450 i 500°C w atmosferze 50% NH<sub>3</sub> przez 3 godz., LM, trawienie przekroju poprzecznego wykonano wodą królewską

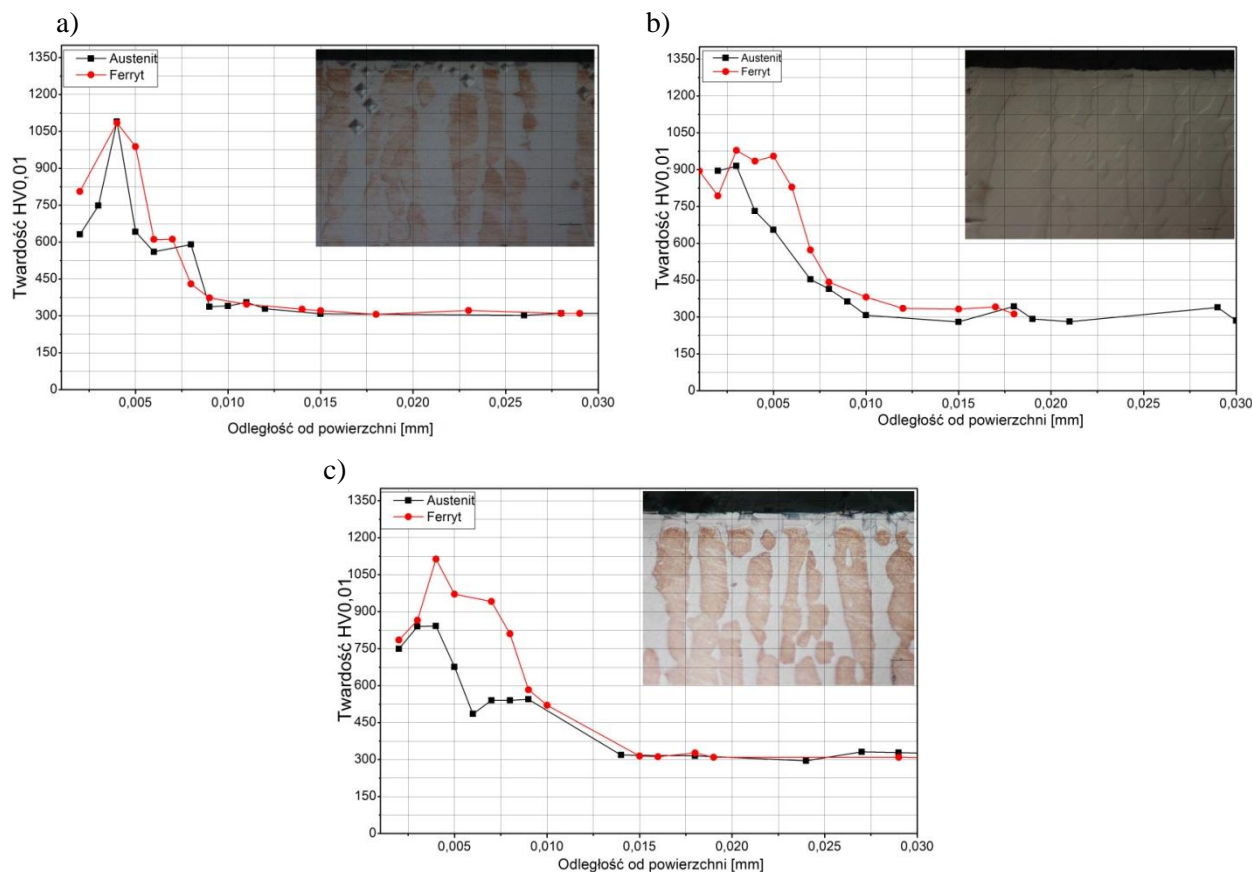


Rys. 6.45. Przekrój poprzeczny przez warstwę azotowaną gazowo stali X10Cr13, X10Cr17, 17-4PH, H24JS w temperaturze azotowania 400, 450 i 500°C w atmosferze 100%NH<sub>3</sub> przez 3 godz., LM, trawienie przekroju poprzecznego wykonano wodą królewską [98]

### 6.3. Badanie właściwości warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej

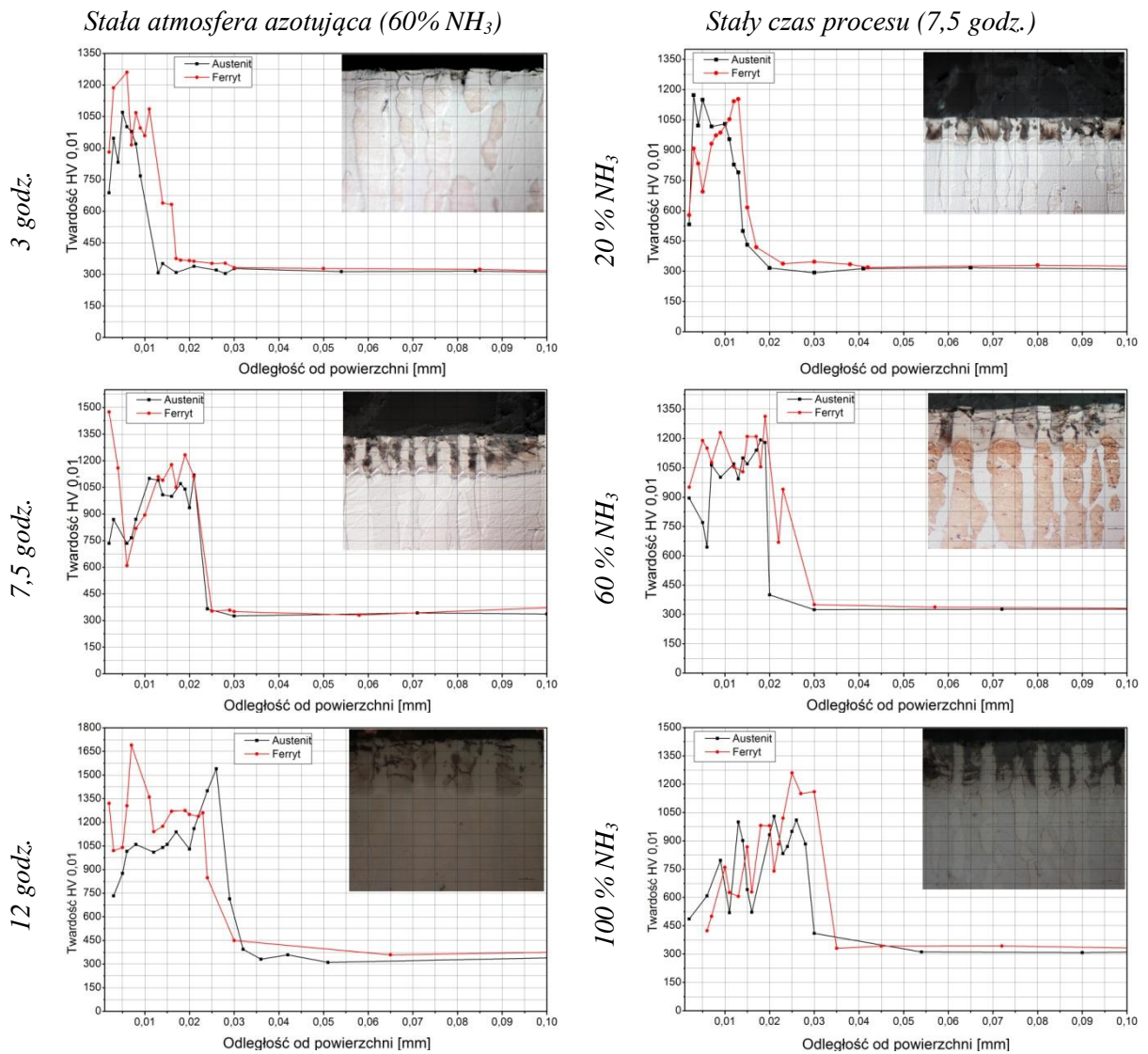
#### 6.3.1. Twardość

Dla badanych warstw dokonano pomiarów twardości na przekrojach poprzecznych osobno dla części warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu i na ziarnach austenitu. Wyniki przedstawiono na rys. 6.46-6.48. Nie stwierdzono istotnych różnic w twardości warstwy wytworzonej na ziarnach o różnej strukturze. Zaobserwowano niewielką zależność twardości maksymalnej osiąganą przez warstwę od parametrów azotowania – przede wszystkim od temperatury. Twardość warstw uzyskanych w temperaturze 400-430°C oscylowała w zakresie 900-1100 HV. Warstwy azotowane w temperaturze 475°C charakteryzowała nieco wyższa twardość w granicach 1100-1200 HV a powyżej 500°C rejestrowano twardości w zakresie 1200-1300 HV.

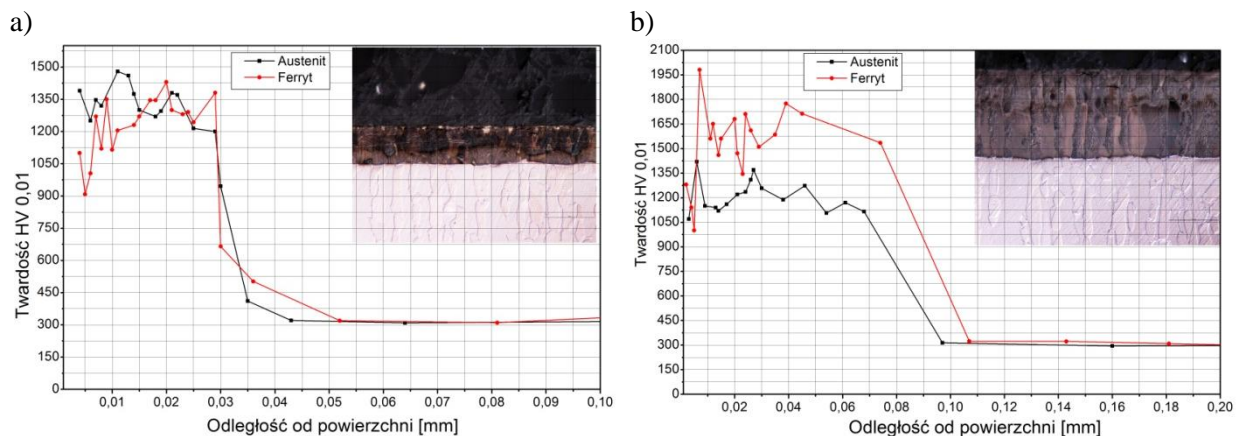


Rys. 6.48. Pomiary twardości warstwy azotowanej stali duplex w zależności od podłoża, na którym została ukonstytuowana warstwa: a) 400°C 85% NH<sub>3</sub> 5 godz., b) 430°C 35% NH<sub>3</sub> 10 godz., c) 430°C 85% NH<sub>3</sub> 10 godz.





Rys. 6.47. Pomiary twardości warstwy azotanowej w temperaturze 475°C stali ferrytyczno-austenitycznej na ziarnach austenitu i ferrytu

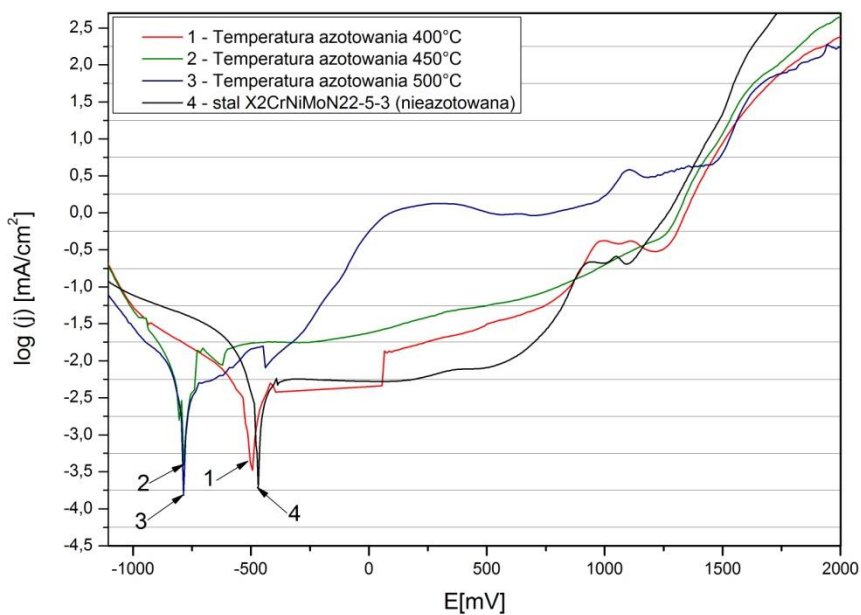


Rys.6.48. Pomiary twardości warstwy azotanowej stali duplex w zależności od podłoża, na którym została ukonstytuowana warstwa: a) 520°C 35% NH<sub>3</sub> 5 godz., b) 550°C 60% NH<sub>3</sub> 7,5 godz.

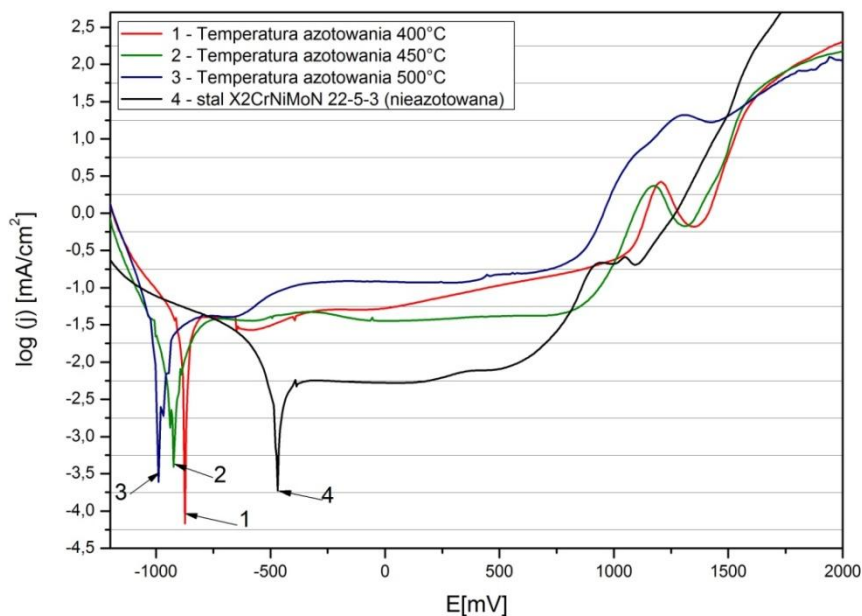
### 6.3.2. Odporność na korozję

Na rysunku 6.49 pokazano porównie krzywych potencjodynamicznych, uzyskanych dla azotowanej stali ferrytyczno-austenitycznej, w zależności od warunków obróbki. Krzywe uzyskane dla warstw azotowanych porównano z krzywą wyznaczoną dla nieobrobionej stali duplex.

a)



b)



Rys. 6.49. Krzywe potencjodynamiczne warstw azotowanych stali duplex w atmosferze azotującej zawierającej: a) 50% NH<sub>3</sub>, b) 100% NH<sub>3</sub> przez 3 godz.

Z przedstawionych danych wynika, że proces azotowania pogarsza odporność korozyjną warstw. Wpływ obróbki zależy jednak od parametrów procesu: temperatury i składu atmosfery azotującej. Krzywa potencjodynamiczna, uzyskana dla warstwy otrzymanej w temperaturze 400°C w atmosferze 50% amoniaku, wykazuje charakterystyki prawie niezmienną w porównaniu do stali nieazotowanej (rys. 6.49a – krzywa 1). Wzrost temperatury obróbki przy zachowaniu tej samej atmosfery azotującej, spowodował znaczne obniżenie potencjału korozyjnego. Znacznie niższe potencjały korozyjne zmierzono dla warstw uzyskanych w 100% amoniaku. Tutaj wpływ temperatury był tylko nieznaczny (rys. 6.49b).

Szczegółowe charakterystyki korozyjne przedstawiono w tabeli 6.2. Dla wszystkich warstw azotowanych zmierzony potencjał korozji wżerowej był wyższy niż dla stali nieobrobionej. Oznacza to występowanie szerszego plateau w obszarze pasywnym, choć gęstość prądu w tym obszarze dla wszystkich warstw azotowanych jest wyższa od tej zmierzonej dla nieobrobionej stali duplex.

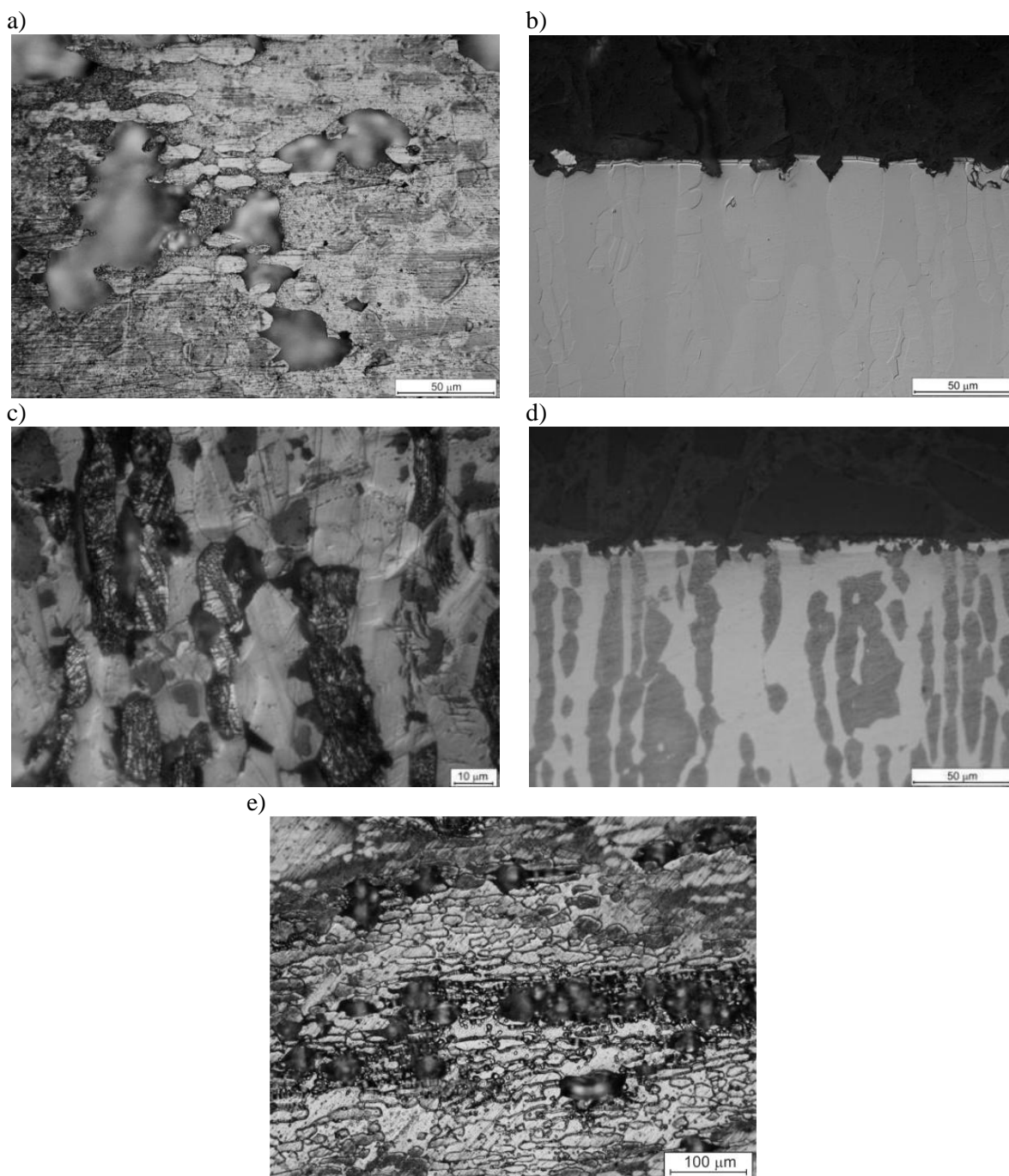
Tabela 6.2. Zmierzone wartości w badaniach potencjodynamicznych warstw azotowanych w różnych warunkach procesu: potencjału korozyjnego, korozji wżerowej oraz odpowiadających im gęstości prądowych

Parametry procesu azotowania		Potencjał korozyjny [mV]	Gęstość prądu korozyjnego [mA/cm <sup>2</sup> ]	Potencjał korozji wżerowej [mV]	Gęstość prądu korozji wżerowej [mA/cm <sup>2</sup> ]
400°C	50% NH <sub>3</sub>	-494	3,470	1258	0,575
	100% NH <sub>3</sub>	-874	4,167	1362	0,449
450°C	50% NH <sub>3</sub>	-782	3,415	1260	0,312
	100% NH <sub>3</sub>	-924	3,408	1316	0,35
500°C	50% NH <sub>3</sub>	-785	3,800	1478	0,662
	100% NH <sub>3</sub>	-990	3,609	1444	1,175
Surowa – stal duplex		-469	3,725	1100	0,695

Istotne różnice zarejestrowano jednak w występowaniu zmian korozyjnych w warstwach azotowanych w zależności od parametrów obróbki. Na rys. 6.50 do 6.52 pokazano powierzchnię azotowanej stali (oraz nieobrobionej cieplno-chemicznie rys. 6.50e) po badaniach korozyjnych oraz przekroje poprzeczne warstw.

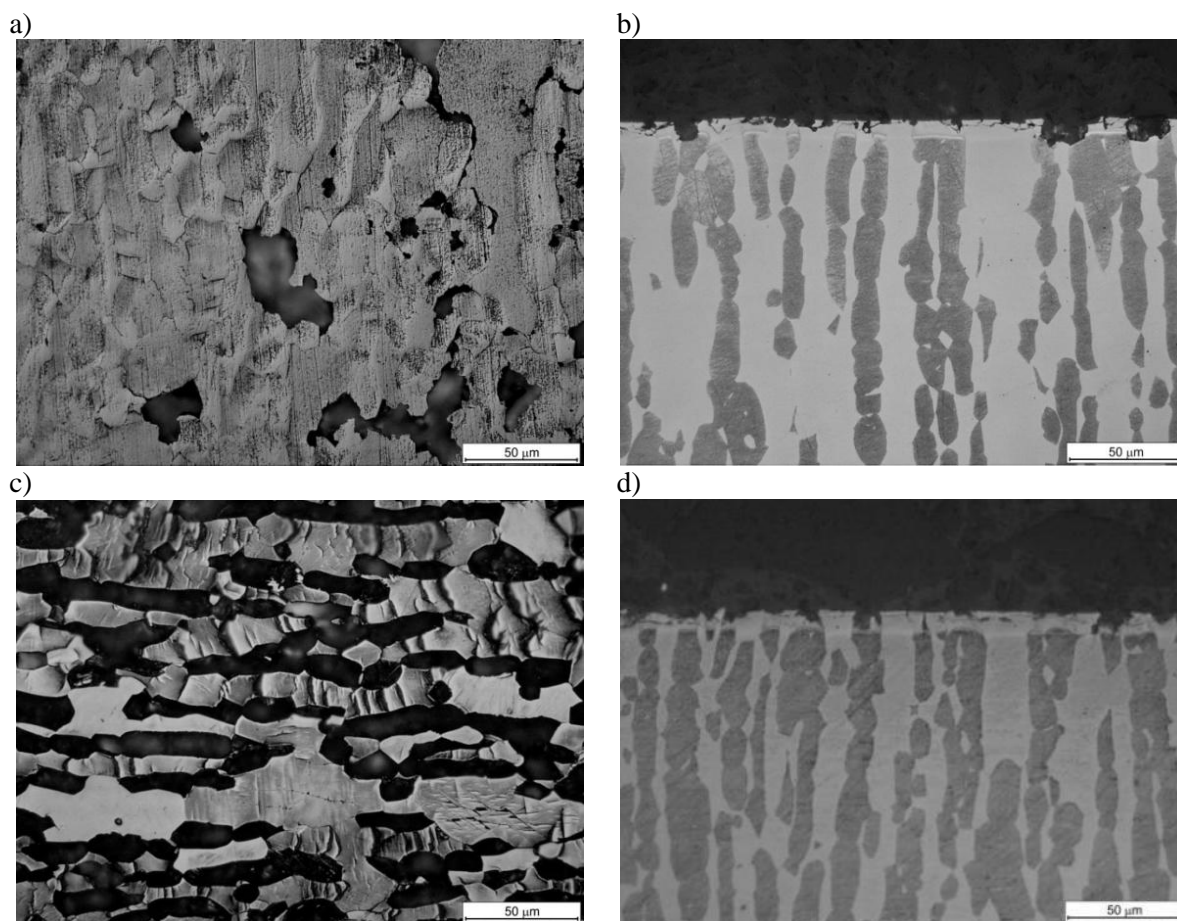
Na powierzchni warstw azotowanych w temperaturze 400°C widoczne są duże wżery korozyjne. Są one zlokalizowane przede wszystkim na ziarnach ferrytu, co potwierdza także

przekrój poprzeczny (rys. 6.50b). W przypadku warstw azotowanych w tej samej temperaturze ale w atmosferze 100% amoniaku (rys. 6.50c) wżery rozłożone są bardziej równomiernie. Z przekroju poprzecznego wynika, że bardziej zaatakowane są granice ziaren, wzdłuż których rozwijał się wżer korozyjny. Można jednak również zauważyć, że zmiany korozyjne występują również na powierzchni ziaren, przede wszystkim austenitu (rys. 6.50d). W przypadku nieobrobionej stali duplex, nie obserwowano uprzywilejowanych miejsc rozwoju wżerów (rys. 6.50e).



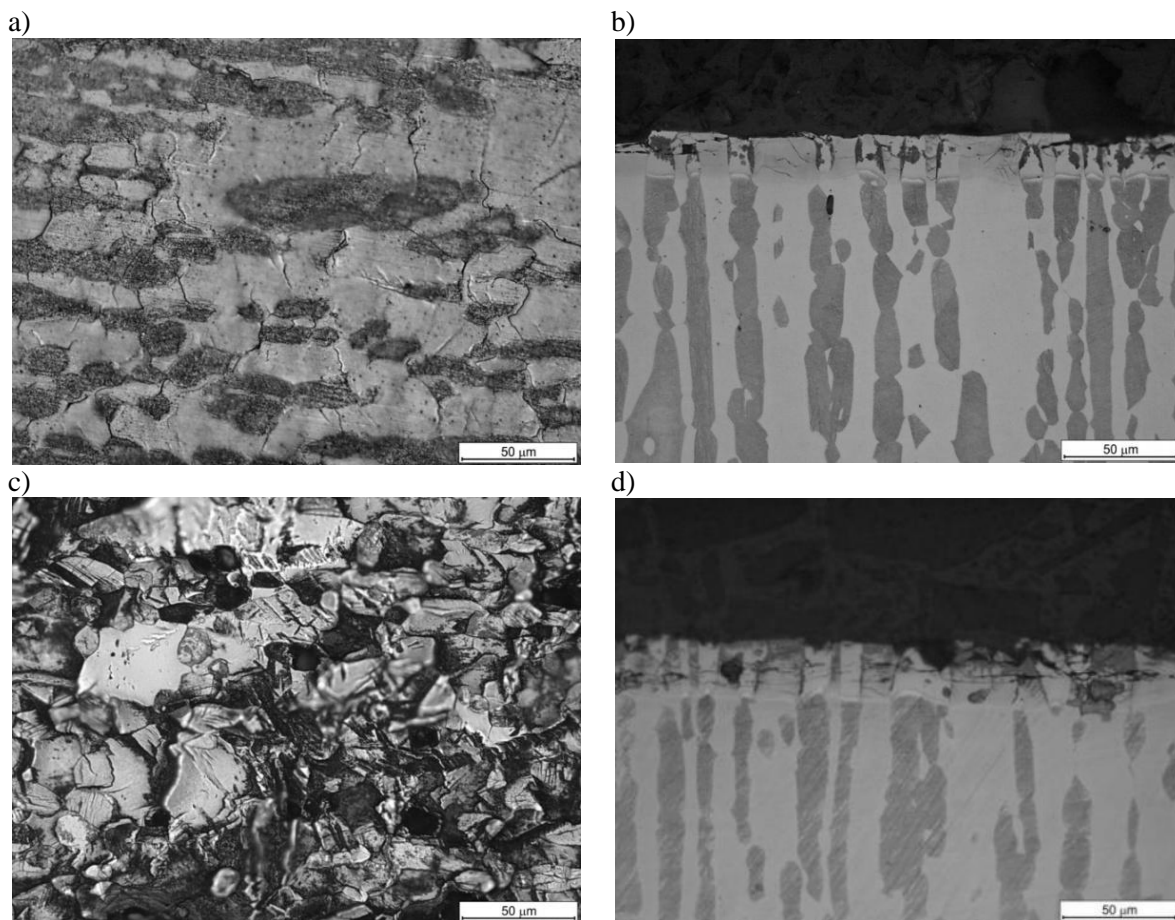
Rys. 6.50. Widok powierzchni warstwy azotowanej w 400°C przez 3 godz. W atmosferze azotującej zawierającej 50% (a i b) 100%  $\text{NH}_3$  (c i d), po badaniach potencjodynamicznych (a, c), oraz obraz przekroju poprzecznego (b, d) przez warstwę azotowaną w miejscu badań korozyjnych, e) widok powierzchni stali duplex (nieazotowanej) po badaniach korozyjnych

Tendencja ta jest jeszcze bardziej widoczna na warstwach azotowanych w temperaturze 450°C. Na powierzchni warstw azotowanych w atmosferze 50% amoniaku widoczne są pojedyncze duże wżery, przede wszystkim w obszarze ferrytu, ale również można zauważyć, wżery rozwijające się wzdłuż granic ziaren (rys. 6.51a i b). W warstwie azotowanej w atmosferze 100% amoniaku, korozji uległy przede wszystkim ziarna austenitu (rys. 6.51c). Potwierdza to również obraz z przekroju poprzecznego warstwy (rys. 6.51d). W tym wypadku zmiany postępowały w całej objętości azotowanego ziarna austenitu, podczas gdy ziarna ferrytu pozostały praktycznie nienaruszone.



Rys.6.51. Widok powierzchni warstwy azotowanej w 450°C przez 3 godz. W atmosferze azotującej zawierającej 50% (a i b) 100% $NH_3$  (c i d), po badaniach potencjodynamicznych (a, c), oraz obraz przekroju poprzecznego (b, d) przez warstwę azotowaną w miejscu badań korozyjnych

Warstwy azotowane w temperaturze 500°C w atmosferze 50% amoniaku rozwój korozji jest silnie ograniczony do granic ziaren. Jest to szczególnie widoczne na przekroju poprzecznym warstwy (rys. 6.52b). W tym przypadku nie widać uprzywilejowanego rozwoju wżerów w obrębie którejś z azotowanych faz, chociaż na zdjęciu z powierzchni ziarna austenitu są silniej zaatakowane powierzchniowo (rys. 6.52a). Podobnie wygląda powierzchnia stali azotowanej w 100% amoniaku, choć tutaj zmiany korozyjne są znacznie silniejsze i ponownie znacznie bardziej wyraźniejsze na ziarnach austenitu.

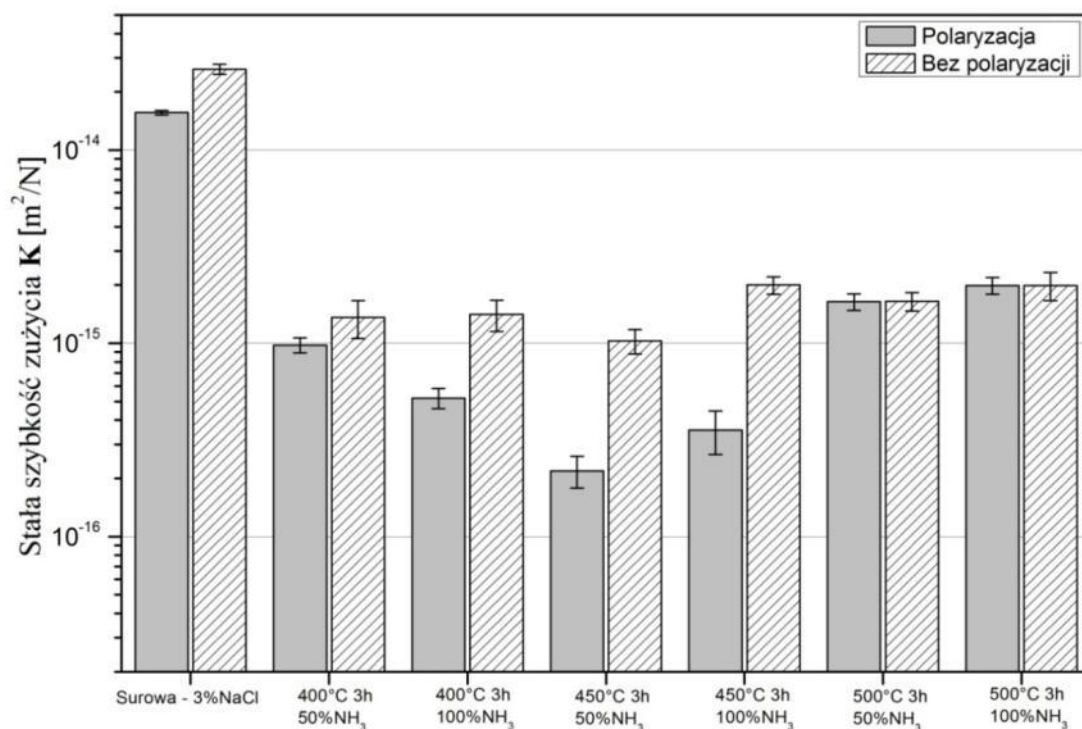


Rys. 6.52. Widok powierzchni warstwy azotowanej w 500°C przez 3 godz. W atmosferze azotującej zawierającej 50% (a i b) 100%  $\text{NH}_3$  (c i d), po badaniach potencjodynamicznych (a, c), oraz obraz przekroju poprzecznego (b, d) przez warstwę azotowaną w miejscu badań korozyjnych

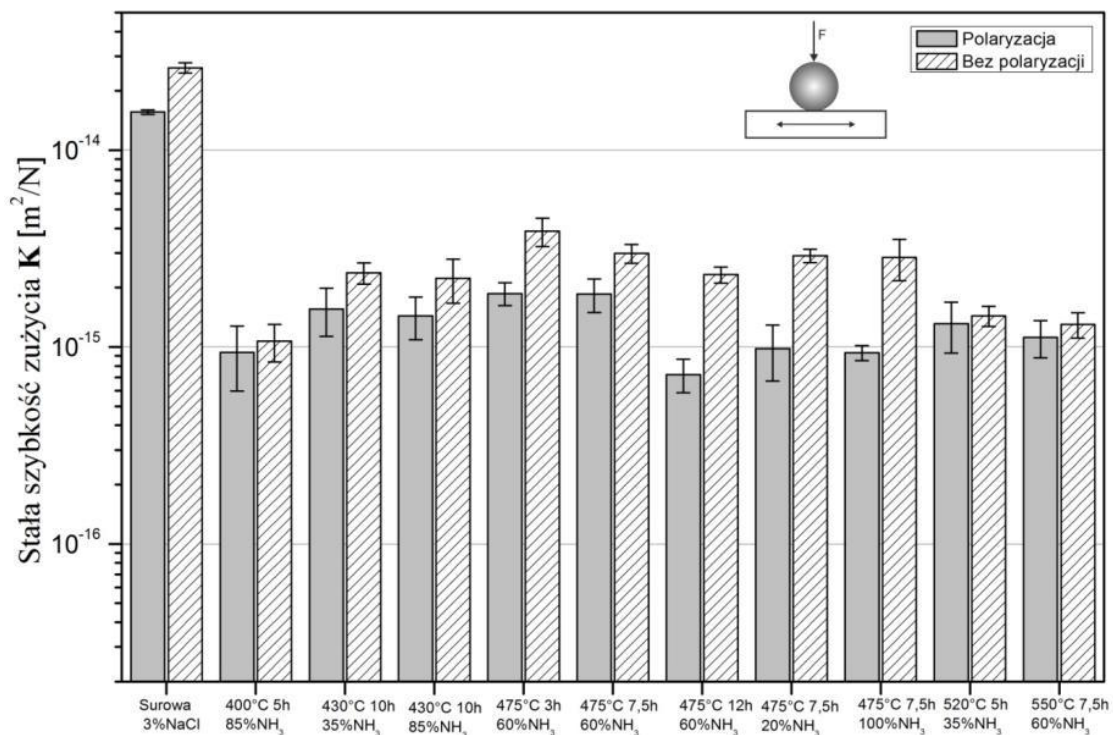
Z przeprowadzonych badań wynika, że w warstwach azotowanych w atmosferze o mniejszej zawartości amoniaku, łatwiej ulegają korozji granice ziaren i ziarna ferrytu, podczas gdy w warstwach azotowanych w atmosferze o wyższej zawartości amoniaku obszarem bardziej wrażliwym na korozję są ziarna austenitu.

### 6.3.3. Badania odporności tribokorozyjnej

Wartości zmierzonych stałych szybkości zużycia dla badanych warstw azotowanych przedstawiono na rys. 6.53 i 6.54. W większości badanych przypadków, włączając nieobrobioną powierzchnię stali duplex, szybkość zużycia w warunkach bez polaryzacji była większa od analogicznych pomiarów w warunkach z polaryzacją. Oznacza to, iż w każdym z tych przypadków składnik korozyjny zużycia miał istotny wpływ na zachowanie tribokorozyjne warstwy. Dla wszystkich badanych procesów zużycie tribokorozyjne warstw azotowanych było o rząd wielkości mniejsze niż zużycie nieazotowanej stali duplex. Największe różnice w wielkości zużycia mierzonego z polaryzacją i bez, występowały w warstwach azotowanych w temperaturze powyżej 400°C i poniżej 500°C, choć można również zaobserwować pewien wpływ innych parametrów procesu na tą różnicę. Najmniejszy wpływ czynnika korozyjnego obserwowano w warstwach azotowanych w temp. 400°C i w 500°C lub wyższej, gdzie wartości zużycia mierzonego w warunkach z polaryzacją i bez były bardzo zbliżone.



Rys. 6.53. Wyniki stałej szybkości zużycia warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej. Droga tarcia od 200 m do 1600m, Zastosowane obciążenie 1N, Kulka  $Al_2O_3$ .

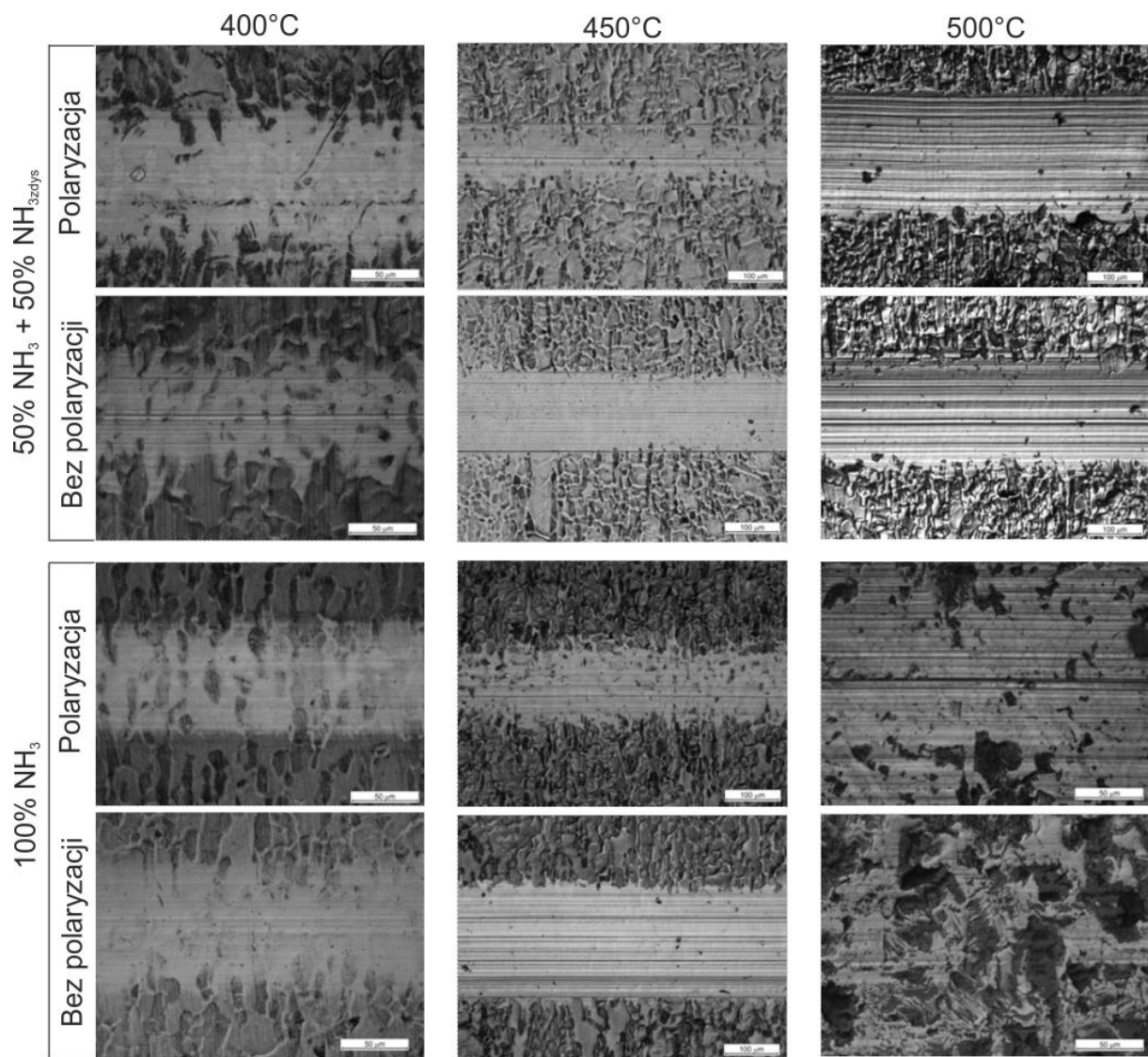


Rys. 6.54. Wyniki stałej szybkości zużycia warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej. Droga tarcia od 150 m do 1600m, Zastosowane obciążenie 1N, Kulka  $Al_2O_3$

Podjęto próbę statystycznej obróbki otrzymanych wyników, jednakże ani dla szybkości zużycia w warunkach z polaryzacją i bez, nie udało się dopasować statystycznie istotnej funkcji opisującej zależność między stałą szybkości zużycia a parametrami procesu azotowania.

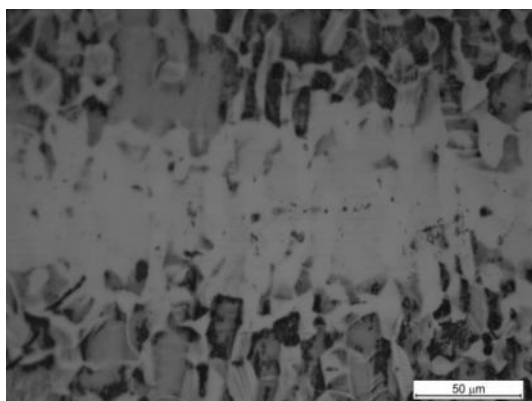
Na rys. 6.55-6.59 przedstawiono przykładowe obrazy śladów zużycia uzyskanych po procesie zużycia tribokorozyjnego na badanych warstwach. We wszystkich przypadkach występowały charakterystyczne bruzdy, świadczące iż dominujący był mechanizm zużycia ściernego.



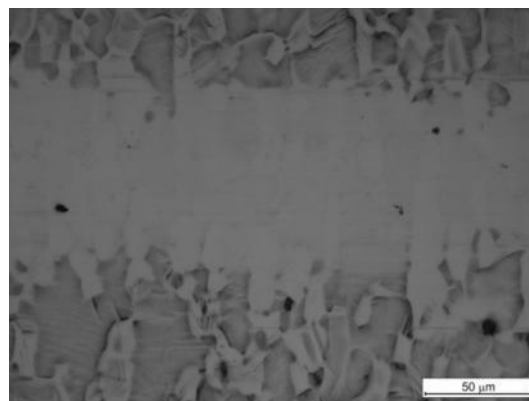


Rys. 6.55. Widok śladu wytarcia warstwy azotowanej w zakresie temperatury 400-500°C i atmosferze azotującej 50%  $\text{NH}_3$  + 50%  $\text{NH}_{3\text{zdys}}$  oraz 100%  $\text{NH}_3$  w czasie 3 godz. (a i b – polaryzacja oraz c i d – bez polaryzacji)

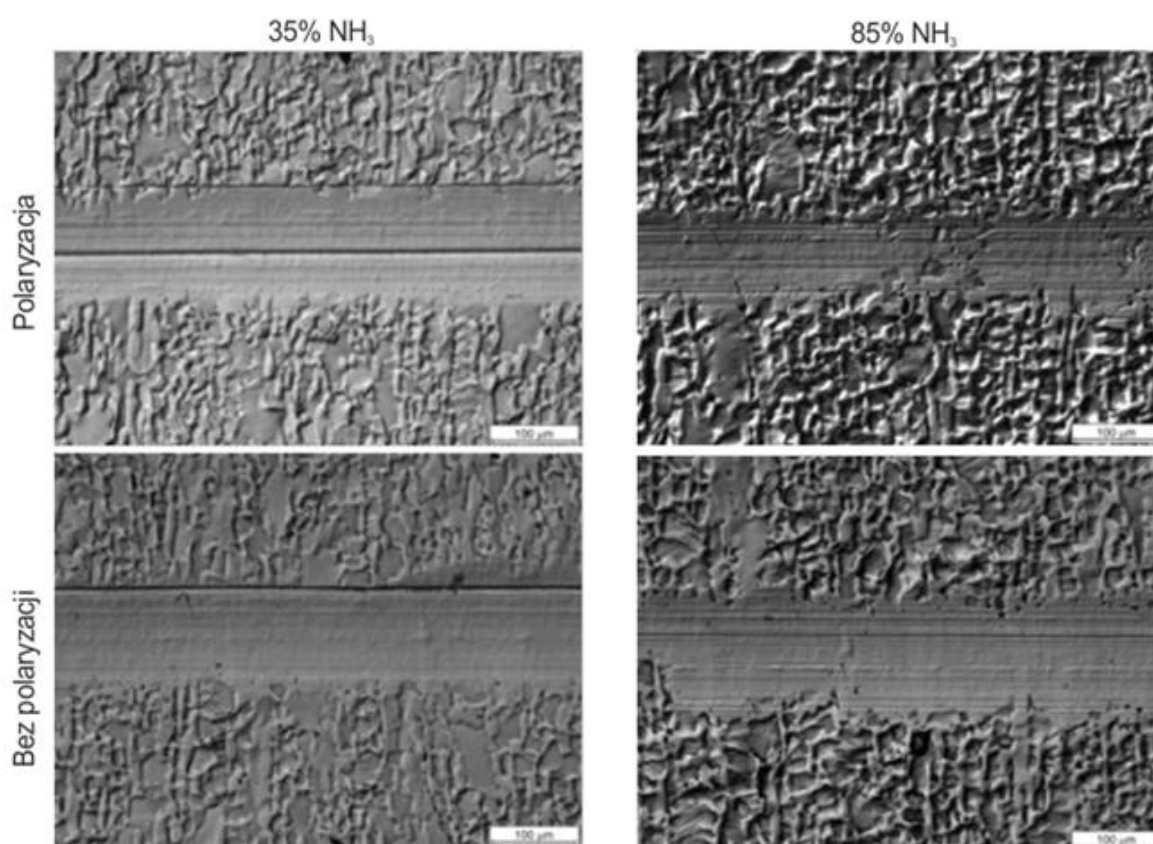
a)



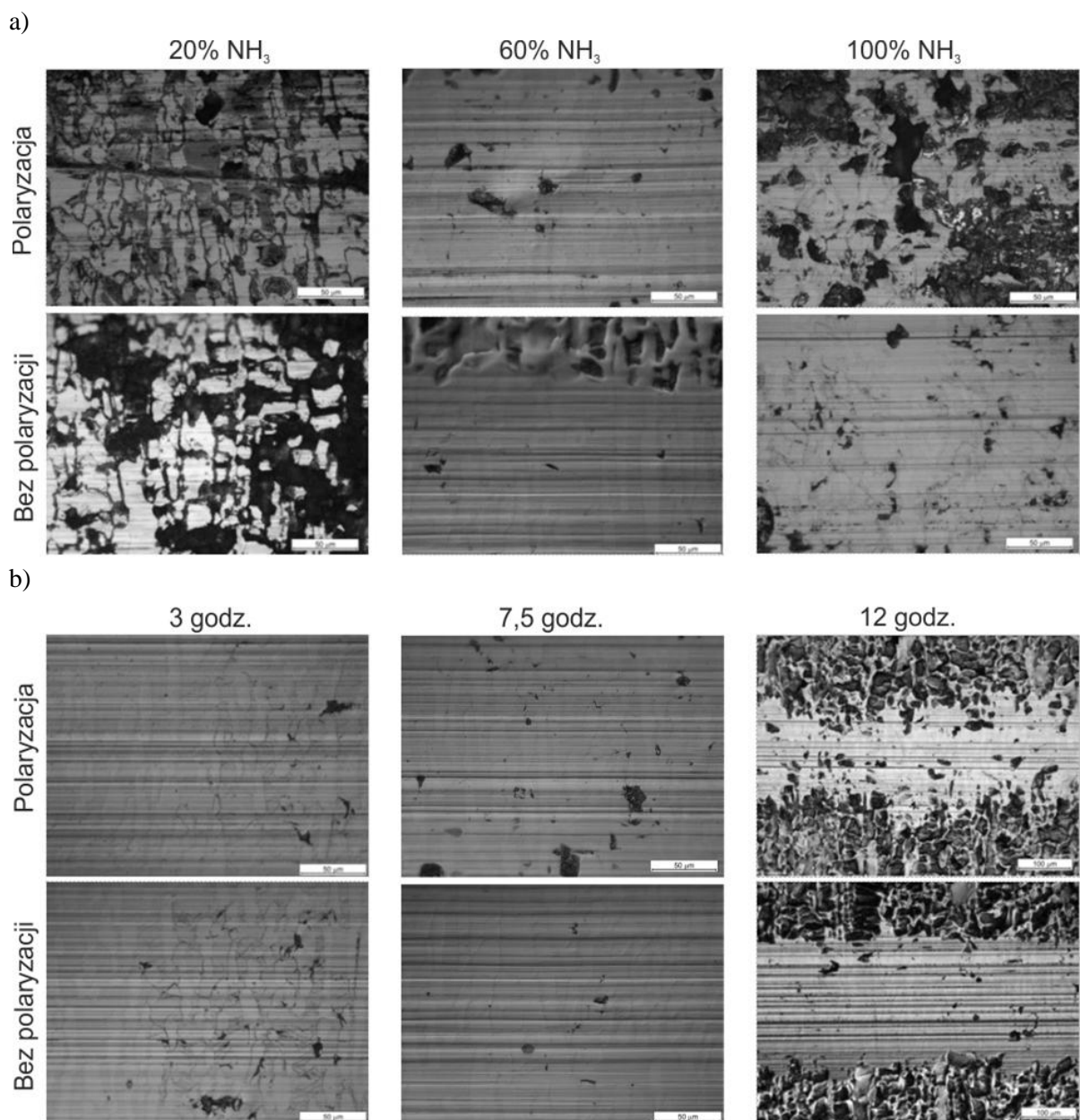
b)



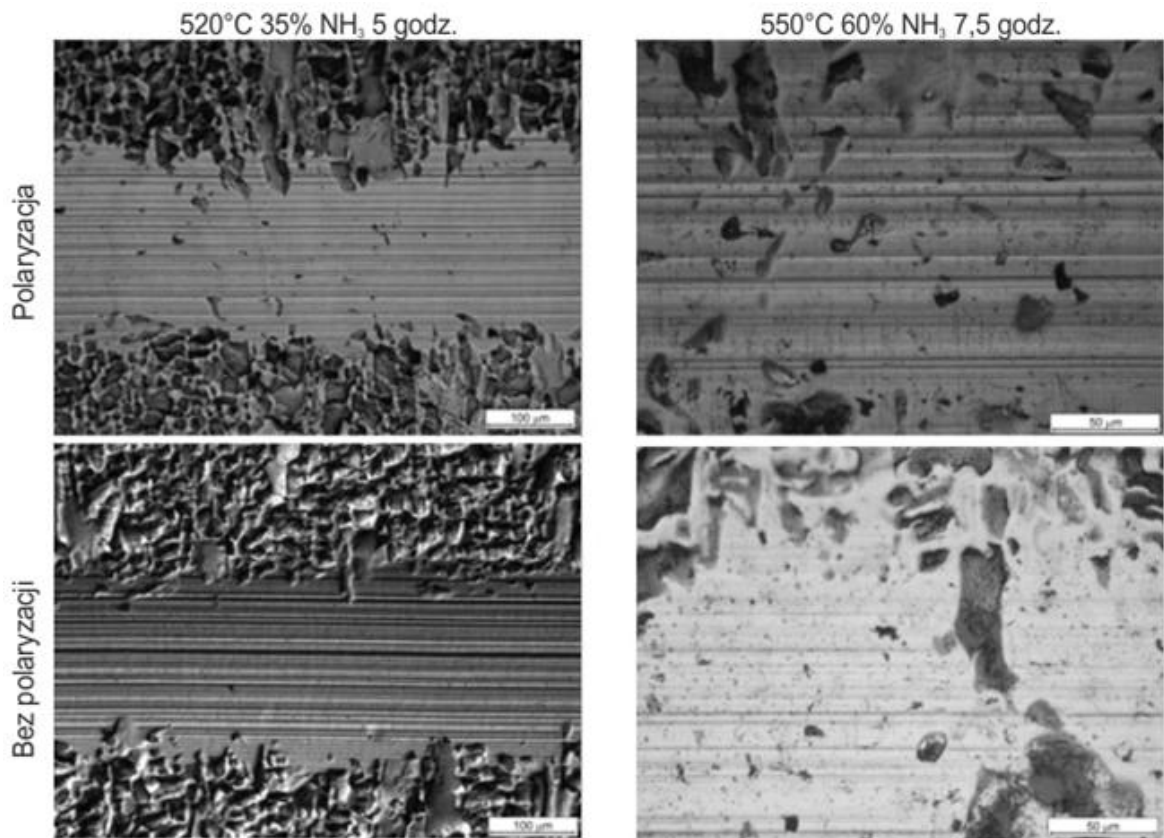
Rys. 6.56. Widok śladu wytarcia warstwy azotowanej w temperaturze 400°C i atmosferze azotującej 85%  $\text{NH}_3$  w czasie 5 godz. (a – polaryzacja, b – bez polaryzacji)



Rys. 6.57. Widok śladu wytarcia warstwy azotowanej w temperaturze 430°C i atmosferze azotującej 35% i 85%  $\text{NH}_3$  w czasie 10 godz.



Rys. 6.58. Widok śladu wytarcia warstwy azotowanej w temperaturze 475°C a) dla stałego czasu procesu 7,5 godz., b) dla stałej atmosfery azotującej (60% NH<sub>3</sub>)



Rys. 6.59. Widok śladu wytarcia warstwy azotowanej w temperaturze 520 i 550°C po przeprowadzonych badaniach tribokorozyjnych

## 7. ANALIZA WYNIKÓW

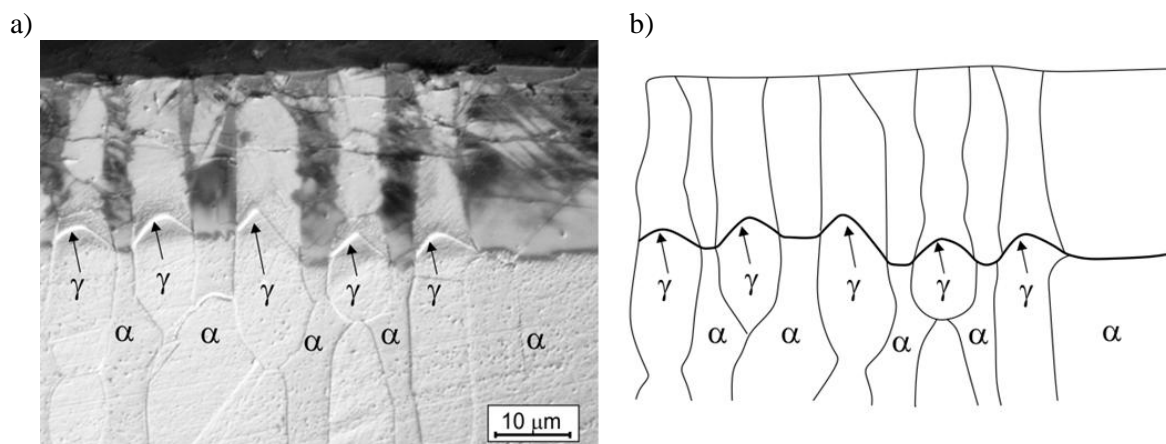
Przeprowadzone badania warstw azotowanych stali ferrytyczno-austenitycznej wykazały, że dwufazowa budowa tej stali w istotny sposób wpływa na konstytuowanie się warstwy azotowanej. Istotne różnice w morfologii powstającej warstwy azotowanej związane są przede wszystkim z dwoma aspektami:

- a) występowaniem lokalnych różnic w grubości warstwy,
- b) występowaniem lokalnych różnic w budowie fazowej warstwy.

Jak pokazano na rys. 6.14 zróżnicowanie grubości w obrębie warstwy azotowanej jest dwójakiego rodzaju. Schematyczny obraz warstwy azotowanej na stali ferrytyczno-austenitycznej pokazano na rys. 7.1a. W obszarze ziarna austenitu warstwa charakteryzuje się wyraźnie łukowatym kształtem, gdzie najcieńsza część warstwy przypada w środku ziarna austenitu. Najgrubsza warstwa tworzy się w pobliżu granicy z ziarnem ferrytu. Odwrotne zjawisko, choć o mniejszym nasileniu, obserwuje się w obrębie ziarna ferrytu. Tutaj warstwa jest najgrubsza w części środkowej ziarna, a nieco cieńsza w okolicach granicy fazowej z ziarnem austenitu. Różnice w grubości warstwy na ziarnie ferrytu i austenitu, można wytłumaczyć znaczną różnicą we współczynnikach dyfuzji azotu w ferrycie i austenicie. Współczynnik dyfuzji azotu w ferrycie jest prawie o dwa rzędy większy od współczynnika dyfuzji w austenicie [79]. Jednakże dane te nie dotyczą dyfuzji w stali odpornej na korozję w warunkach azotowania niskotemperaturowego, kiedy tworzy się faza S. Wiadomo, że dyfuzja azotu w stali austenitycznej w tych warunkach jest o dwa rzędy szybsza niż w austenicie [32, 66]. Brak jest natomiast danych dotyczących dyfuzji w warunkach tworzenia „expanded martensite” na ferrytycznej stali odpornej na korozję. Z prowadzonych badań własnych oraz danych literaturowych wynika jednak, że dyfuzja w stali ferrytycznej w warunkach niskotemperaturowego azotowania jest znacznie szybsza, niż w analogicznych warunkach dla stali austenitycznej [64]. Pogrubienie warstwy azotowanej na ziarnie austenitu może być więc efektem dwóch zjawisk. Szybsza dyfuzja azotu po granicy ziaren ferrytu i austenitu, powoduje iż warstwa w tym obszarze wzrasta szybciej. Drugim czynnikiem wpływającym na kształtowanie warstwy w tym obszarze może być dyfuzja azotu od ziarna ferrytu, w którym warstwa wzrasta szybciej. Ta ostatnia przyczyna tłumaczyłaby również zmniejszenie grubości warstwy w okolicy granicy fazowej na ziarnie ferrytu. Schemat wzrostu warstwy azotowanej na stali duplex pokazano na rys. 7.1b.

Znaczenie lokalnych różnic w grubości maleje ze wzrostem grubości warstwy. Jak obserwowano w badaniach własnych, różnica grubości w wartościach bezwzględnych wynosi-

ła w badanym zakresie parametrów azotowania w granicach 0,2-1,5  $\mu\text{m}$ . Pokrywa się to z obserwacjami Larisha i in. [64]. Różnica ta w przypadku warstw azotowanych w niskiej temperaturze (np. 400°C) stanowi ok. 10% grubości warstwy, podczas gdy w przypadku warstw azotowanych w temperaturze np. 500°C poniżej 1%.



Rys. 7.1. Obraz warstwy azotowanej powstającej na stali ferrytyczno-austenitycznej (a); schemat wzrostu warstwy na ziarnie austenitu i ferrytu (b)

Znacznie istotniejsze z aplikacyjnego punktu widzenia są obserwowane różnice w budowie fazowej w obrębie warstwy azotowanej. Badania z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej jednoznacznie potwierdziły występowanie fazy „expanded martensite” na ziarnach ferrytu, co stanowi bezpośrednie potwierdzenie postawionej tezy, i zaprzecza istniejącym w literaturze teoriom, że w warunkach niskotemperaturowego azotowania stali duplex, następuje przemiana w obrębie ziaren ferrytu, prowadząca do tworzenia fazy S („expanded austenite”) w całej warstwie azotowanej.

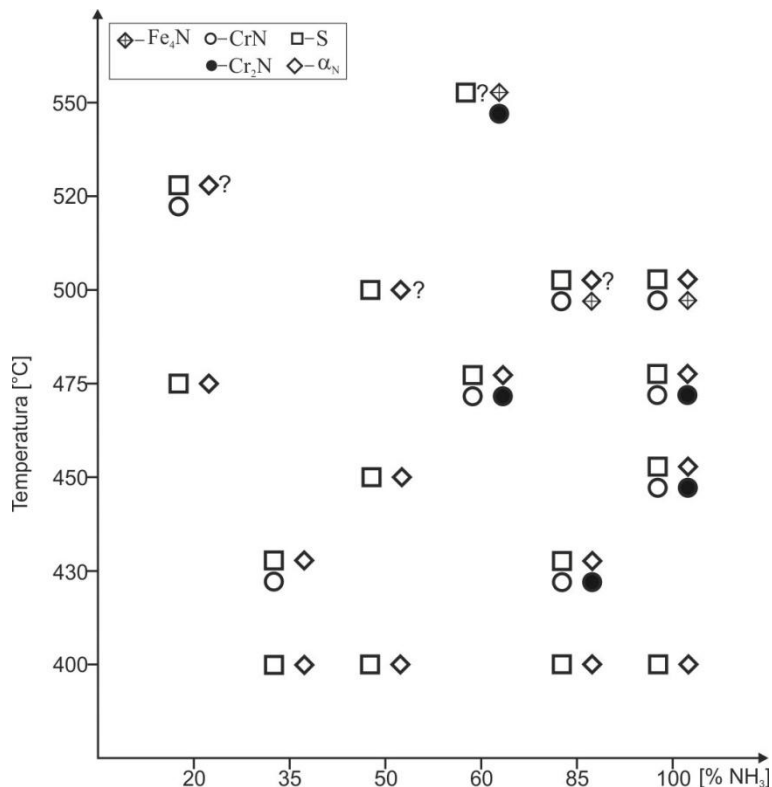
Badania potwierdziły, że istnieje korelacja między obrazem dyfrakcji rentgenowskiej, wykazującym obecność refleksów od fazy „expanded martensite”, a rzeczywistymi zmianami mikrostrukturalnym w obrębie warstwy azotowanej. Można więc wnioskować, że jeżeli w dyfraktogramach warstw azotowanych w wyższej temperaturze rejestrowany jest refleks od tej fazy, stanowi ona składnik morfologiczny warstwy wytworzonej na ferrycie.

Ze względu na trudności z uzyskaniem odpowiednich preparatów do badań TEM warstw uzyskanych w wyższej temperaturze w efekcie wysokich naprężeń własnych w warstwie azotowanej i tym samym uzyskaniem oczywistych wyników w zakresie badań mikrostrukturalnych warstwy tworzącej się na ziarnach podłoża o zróżnicowanej strukturze, w dalszej analizie oparto się na wynikach badań dyfrakcji rentgenowskiej.

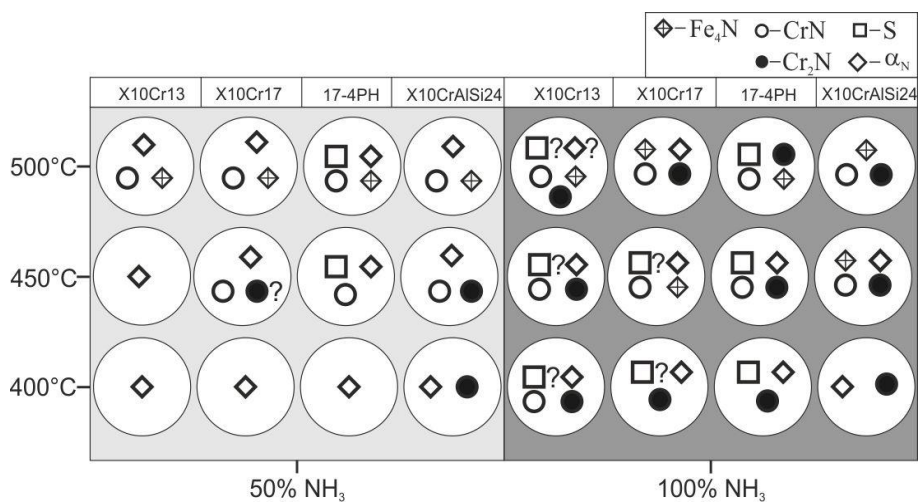
Na podstawie uzyskanych danych można zauważyć, że największy wpływ na budowę fazową wywiera temperatura i skład atmosfery azotującej. Czas wpływa na nasilenie procesu wydzielania azotków w znacznie mniejszym stopniu. Wydłużenie czasu powoduje zwięk-

szanie ilości wydzielen, nie zmienia jednak ich rodzaju. Na rys. 7.2 pokazano tendencje w zmianie składu fazowego warstw w zależności od temperatury i zawartości amoniaku w atmosferze, obserwowane na podstawie analizy dyfraktogramów badanych warstw azotowanych.

a)



b)



Rys. 7.2. Budowa fazowa warstw azotowanych w zależności od temperatury i składu atmosfery azotującej: a) stal duplex; b) stal ferrytyczna

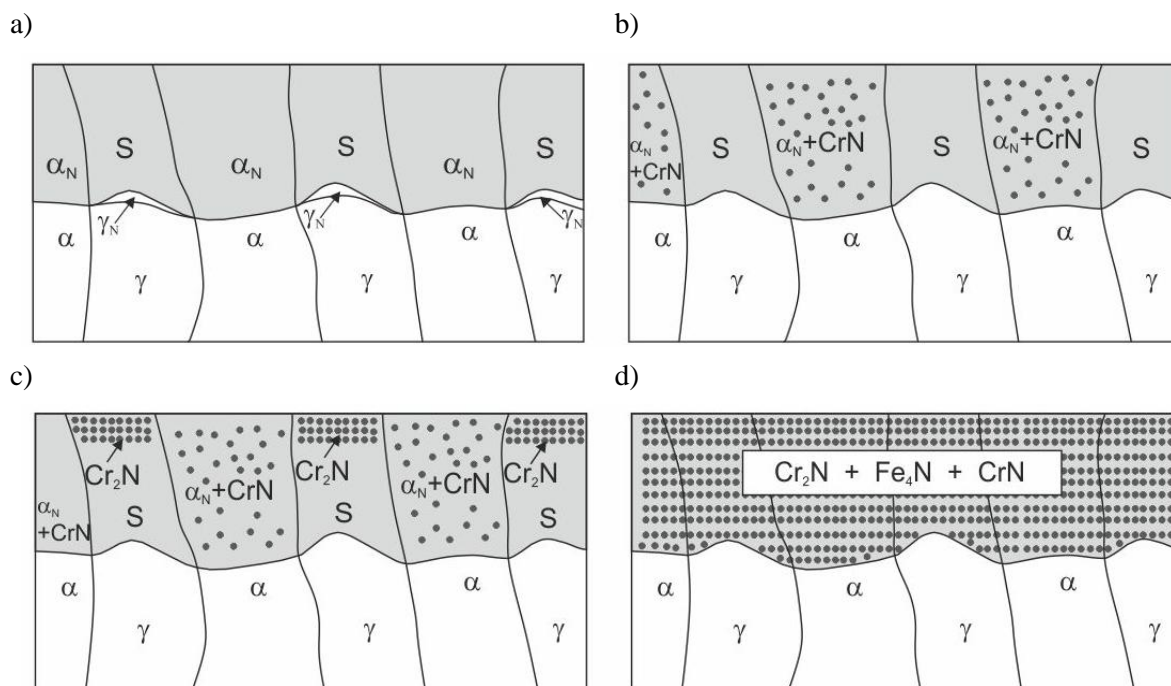
Z przedstawionego zestawienia można zaobserwować, że w stali duplex (rys. 7.1a) widoczne dyfrakcyjnie azotki pojawiają się dopiero od temperatury 430°C i są to przede wszystkim azotki typu CrN. Dalszy wzrost temperatury powoduje zwiększanie ogólnej ilości azotków. Wzrost potencjału azotującego sprzyja pojawieniu się także azotków typu Cr<sub>2</sub>N oraz Fe<sub>4</sub>N. Podobne tendencje, co do typu azotków obserwuje się także w azotowanej stali ferrytycznej (rys. 7.2b). Wzrost temperatury i potencjału azotowego sprzyja wydzieleniu azotków. Wydzielenie azotków jest obserwowane metodą dyfrakcyjną już w temperaturze 400°C w atmosferze 100% amoniaku i są to śladowe ilości azotku Cr<sub>2</sub>N. Jednakże w temperaturze 450°C pojawia się już azotek CrN i Fe<sub>4</sub>N. Ta tendencja jeszcze bardziej się nasila z podwyższeniem temperatury obróbki.

Zgodnie z danymi dla stabilności termodynamicznej azotków poniżej 430°C termodynamicznie bardziej stabilny jest azotek CrN, a powyżej tej temperatury azotek Cr<sub>2</sub>N [84]. Pojawianie się azotków typu CrN w postaci cienkiej warstwy na powierzchni obserwowane jest także w temperaturze 400°C jak pokazały przeprowadzone badania TEM. W całym obszarze do 500°C identyfikowana jest także faza S i „expanded martensite”. Pojawianie się azotku CrN powyżej 450°C obserwowane było także przez innych badaczy [76]. Pojawianie się tego azotku w temperaturze powyżej 430°C tłumaczone jest względami kinetycznymi oraz korzystniejszą orientacją krystaliczną azotku CrN i ferrytu. Jego rozwój w warunkach ograniczonej dyfuzji (niska temperatura) może następować wielokierunkowo, podczas gdy wzrost heksagonalnego azotku Cr<sub>2</sub>N może następować tylko w określonych płaszczyznach krystalograficznych [85].

W azotowanej stali austenitycznej obserwowano tworzenie azotków typu Cr<sub>2</sub>N i Fe<sub>4</sub>N, wykrywalnych metodą dyfrakcyjną w geometrii Bragga-Brentano dopiero powyżej 500°C. Pojawianie się niewielkiej ilości azotków typu Cr<sub>2</sub>N w tego typu azotowanej stali, obserwowano dla warstw uzyskanych w niższej temperaturze (nawet już w temperaturze 400°C) w atmosferze 100% amoniaku, ale w warstwie powierzchniowej, gdzie wykrywalne były tylko metodą dyfrakcji w geometrii stałego kąta padania [32]. Obecność azotków w warstwie azotowanej stali wykrywana była przede wszystkim w obszarze powierzchniowym warstwy wierzchniej. Jego obecność w tym obszarze tłumaczy się metastabilnością fazy S, która stopniowo ulega rozpadowi z wydzielaniem azotku Cr<sub>2</sub>N [32, 55, 86]. Jednym z objawów stopniowej dekompozycji fazy S, postępującej od powierzchni, jest również zwiększona podatność tego obszaru na trawienie. Podobny efekt obserwowano w niniejszych badaniach, gdzie zaciemnienie warstwy wytworzonej na ziarnach austenitu w pierwszej kolejności obserwowane było przy powierzchni (rys. 6.9). Inny efekt trawienia



obserwowany był w przypadku azotowanej stali ferrytycznej jak i na azotowanych ziarnach ferrytu w stali duplex. Warstwa trawiła się równomiernie niezależnie od odległości od powierzchni. Obserwacja ta mogłaby sugerować, że proces wydzielania azotków w warstwie azotowanej stali duplex jest integralnie związany z procesem formowania warstwy azotowanej, a nie jak w przypadku stali austenitycznej efektem stopniowego rozpadu fazy S. Na rys. 7.3. pokazano schematyczne wyobrażenie warstw azotowanych na stali duplex tworzących się w warunkach niskotemperaturowego azotowania gazowego (rys. 7.3a, b i c), oraz podczas obróbki wysokotemperaturowej (powyżej 500° - rys. 7.3d).



Rys. 7.3. Schematyczne wyobrażenie typów warstw tworzących się na stali duplex podczas azotowania: a, b i c typy warstw tworzących się podczas azotowania w temperaturze  $< 500^{\circ}\text{C}$  i d)  $> 500^{\circ}\text{C}$

Zaproponowany schemat konstytuowania warstwy azotowanej podczas niskotemperaturowego azotowania stali duplex tłumaczyłby zachowanie tych warstw w warunkach badań korozyjnych. Obecność fazy S i „expanded martensite” wpływa dodatnio na odporność warstwy, natomiast proces wydzielania azotków ją obniża. Ponieważ w zależności od parametrów azotowania, wydzielanie faz azotkowych przebiega w różny sposób w zróżnicowanych mikroobszarach warstwy azotowanej jej zachowanie w warunkach korozyjnych jest niejednakowe. Część warstwy wytworzona na ferrycie, wykazuje większą skłonność do tworzenia wydzieleni typu CrN. Natomiast w części warstwy wytworzonej na austenicie, zachodzi tylko częściowy rozpad austenitu w strefie przypowierzchniowej z wydzielaniem azotku Cr $_2$ N. Efekt ten nasila się przy wzroście zawartości amoniaku w atmosferze. Wydzielanie azotków typu CrN powoduje ubożenie osnowy w chrom w znacznie mniejszym stopniu niż wydzie-

lania azotków typu  $\text{Cr}_2\text{N}$ . Ponadto zawartość chromu w ziarnach ferrytu jest nieco większa niż w ziarnach austenitu, a zawartość azotu w części warstwy wytworzonej na austenicie większa niż w tej wytworzonej na ferrycie. Wszystko to może prowadzić do znacznie silniejszego zubożenia w chrom części warstwy wytworzonej na austenicie, zwłaszcza w warunkach podwyższonej zawartości amoniaku w atmosferze. W efekcie obserwuje się po badaniu korozyjnym wyraźne, ale powierzchniowe ubytki w części warstwy wytworzonej na austenicie (rys. 6.51c i d). Dalsze podwyższanie temperatury i zawartości amoniaku w atmosferze sprzyja intensyfikacji procesu wydzielania azotków w zarówno w obszarze warstwy wytworzonej na ziarnach austenitu jak i ferrytu, co prowadzi do niwelowania różnic w budowie fazowej, mogących wywierać istotny wpływ na lokalne różnice potencjałów elektrochemicznych. Równocześnie prowadzi jednak do ogólnie gorszej odporności korozyjnej (rys. 6.49).

Znaczenie różnic w budowie mikroobszarów warstwy wytworzonych na różnych ziarnach podłoża ferrytyczno-austenitycznego, znalazło odbicie również w wynikach badań tribokorozyjnych. Największy udział zużycia korozyjnego w całym zużyciu tribokorozyjnym obserwowano w warstwach wytworzonych w temperaturze ok.  $450^\circ\text{C}$  (rys. 6.53). Zgodnie z wcześniejszą analizą zmian mikrostrukturalnych jest to obszar, w którym występują największe różnice w budowie fazowej między obszarami warstwy wytworzonymi na różnych ziarnach. Natomiast najmniejszy wpływ zużycia korozyjnego obserwuje się przy niskiej temperaturze azotowania i mniejszej zawartości amoniaku, a więc w przypadku warstw zbudowanych z fazy S i „expanded martensite” przy małej ilości wydzielonych azotków, oraz w podwyższonej temperaturze ( $500^\circ\text{C}$  i wyżej) i w atmosferze dużej zawartości amoniaku, gdzie budowa fazowa obszarów warstwy wytworzonych zarówno na ziarnach ferrytu jak i austenitu jest zdominowana przez azotki. Budowa fazowa warstw azotowanych niskotemperaturowo może mieć więc decydujący wpływ na zachowanie się warstw w warunkach eksploatacji, zwłaszcza w sytuacji oddziaływań korozyjnych.

Analizując właściwości mechaniczne warstw można zauważyć, że fakt tworzenia warstwy na dwufazowym podłożu wywiera nieznaczny wpływ na różnice twardości w obrębie warstwy (rys. 6.46-6.48). Natomiast parametry procesu azotowania wywierają pewien wpływ na twardość otrzymanych warstw. Najniższe twardości otrzymywano w zakresie temperatury  $400-430^\circ\text{C}$ , w granicach 900-1100 HV. Dalszy wzrost temperatury powodował wzrost twardości do maksymalnie 1300-1400HV. Wzrost twardości może być spowodowany dwoma czynnikami: wzrastającą zawartością azotu w fazie S i „expanded martensite” jak i wydzieleniami azotków. O zawartości azotu w fazie S można wnioskować na podstawie

położenia refleksów dyfrakcyjnych od tej fazy. Na podstawie przedstawionych wyników można zauważyć, że wzrost zawartości azotu w fazie S jest znacznie większy przy zwiększaniu zawartości amoniaku w atmosferze azotującej (obserwuje się największe przesunięcie refleksów w kierunku mniejszych kątów  $2\theta$ ). Jednakże zwiększanie zawartości amoniaku i jednocześnie wzrost temperatury do  $500^{\circ}\text{C}$  i wyżej powoduje ponowne przesunięcie refleksów od fazy S w kierunku mniejszych kątów  $2\theta$  (rys. 6.7). Świadczy to o mniejszej zawartości azotu w fazie S, w efekcie jej rozpadu i wydzielania azotków. Równocześnie w warstwach otrzymanych w tych warunkach azotowania mierzy się najwyższą twardość. Nie można na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej wnioskować o zawartości azotu w „expanded martensite”, gdyż położenie jego refleksów w nieznacznym tylko stopniu zależy od zawartości azotu [74]. Ponadto intensywność refleksu jest bardzo mała i jest on bardzo szeroki. Natomiast z przeprowadzonych badań nad azotowaniem stali ferrytycznej jak i z danych literaturowych [58], wynika, że faza ta jeszcze szybciej niż faza S, rozpada się z wydzielaniem azotków chromu. Obserwacje te, wskazują więc, że wydzielające się azotki mają decydujący wpływ na twardość otrzymanych warstw.

Szybkość wzrostu warstwy zależy od parametrów procesu (temperatury i zawartości amoniaku w atmosferze). Wyniki pomiarów grubości warstw azotowanych dla próbek z przyjętego planu Hartley'a (tabela 6.2) pozwoliły powiązać w postaci zależności funkcyjnej parametry procesu azotowania z otrzymaną grubością warstw. Otrzymano równanie (7.1), które opisuje zależność dla średniej grubości warstwy azotowanej pomierzonej na podłożu ferrytycznym i austenitycznym ( $Y$ ) z temperaturą ( $X_1$ ), stopniem dysocjacji ( $X_2$ ) oraz czasem obróbki ( $X_3$ ).

$$Y = 37,48 - 102,22X_1 + 9,74X_2 - 19,57X_3 + 82,48X_1^2 - 24,97X_1X_2 + 38,84X_1X_3 \quad (7.1)$$

$$R = ,9999, \quad R^2 = ,9999, \quad F(6,4) = 24182$$

gdzie :  $Y$  – grubość warstwy azotowanej [ $\mu\text{m}$ ],

$X_1$  – temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ],

$X_2$  – stopień dysocjacji,

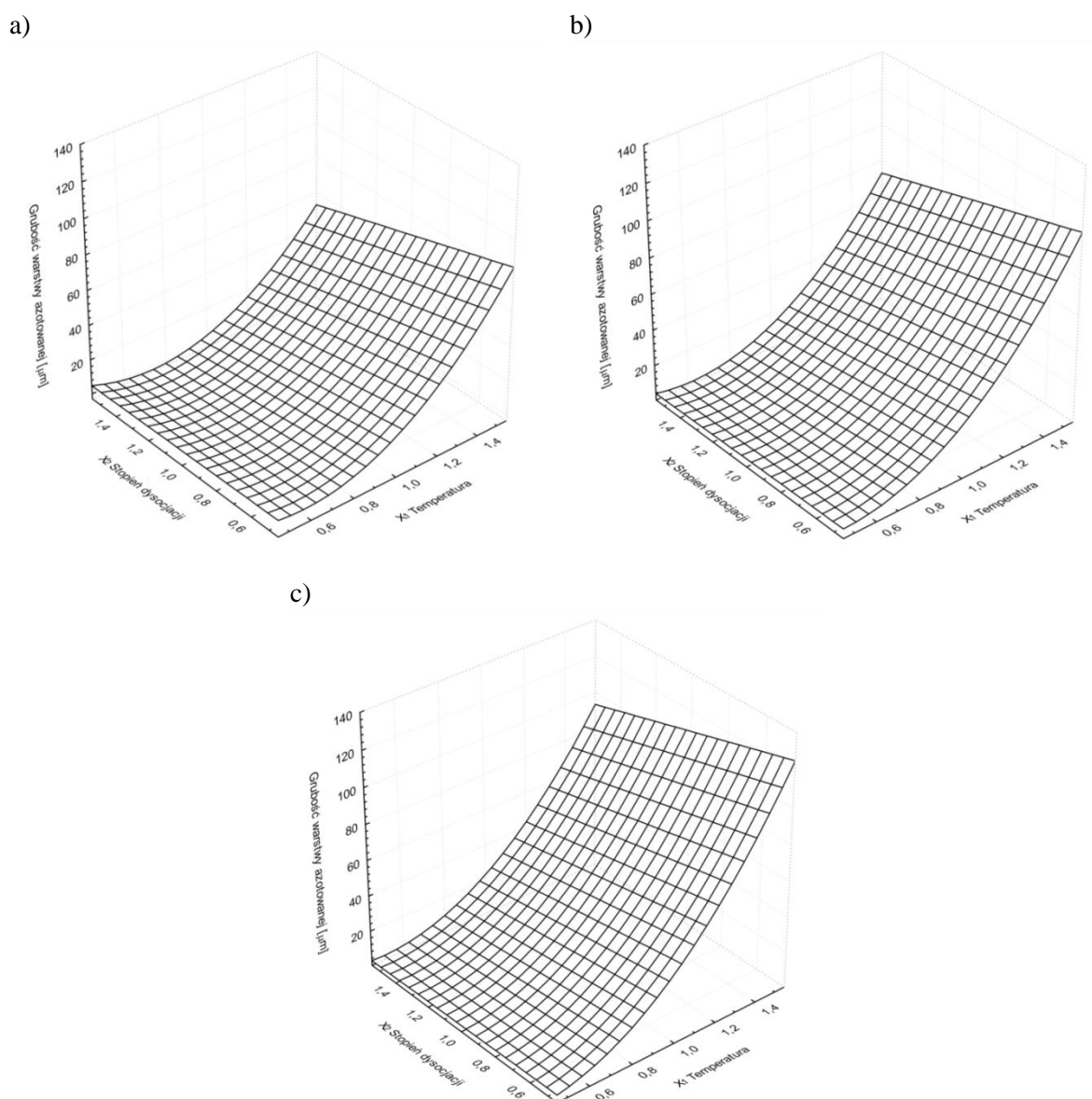
$X_3$  – czas [h],

$R$  – współczynnik korelacji wielowymiarowej,

$R^2$  – nieobciążony estymator wariancji,

$F$  – wartość testu Snedecora.

Obliczona wartość statystyki F-Snedecor'a  $F(6,4)=24182$  znacznie przekracza wartość krytyczną, która na poziomie istotności  $\alpha=0,05$  i przy 6 stopniach swobody licznika i 4 stopniach swobody mianownika wynosi  $F_{0,05,6,4}=6,16$ . Wartość prawdopodobieństwa  $p < 0,000000004$  jest dużo mniejsza niż przyjęty poziom istotności ( $\alpha=0,05$ ). To oznacza, że uzyskana zależność jest statystycznie znacząca i może być użyta do przewidywania wartości zmiennych:  $X_1$ ,  $X_2$  i  $X_3$ . Współczynnik korelacji jest bardzo wysoki ( $R^2=0,9999$ ), co świadczy o dobrym dopasowaniu powierzchni regresji do danych. Graficzną postać równania (7.1) przedstawiono dla czasów 3, 7,5 i 12 godzin na rysunku 7.4.



Rys.7.4. Graficzne przedstawienie zależności pomiędzy temperaturą i stopniem dysocjacji a grubością warstwy azotowanej przy stałym czasie obróbki: a) 3 godz., b) 7,5 godz., c) 12 godz.

Z analizy otrzymanej funkcji (rys. 7.4) wynika, że silniejszy wpływ na szybkość wzrostu warstwy w ustalonym czasie ma temperatura procesu niż stopień dysocjacji. Wpływ stopnia dysocjacji ujawnia się natomiast w znaczący sposób jeżeli proces prowadzony jest w wyższej temperaturze. Analizując przebieg otrzymanych zależności można zauważyć, że charakteryzuje się on punktem przegięcia wskazującym na zmianę kinetyki wzrostu warstwy, w okolicy temperatury 450°C. Obszar ten jest krytyczny ze względu na wydzielania azotkowe w warstwie. Powyżej tej temperatury obserwuje się wyraźną intensyfikację ich wydzielania, co może mieć istotny wpływ na kinetykę procesów dyfuzyjnych.

Za aplikacyjnego punktu widzenia chcąc otrzymać twarde i grube warstwy azotowane na stali duplex, wskazane jest prowadzenie obróbki powyżej temperatury 450°C. Jednakże w tych warunkach następuje istotne pogorszenie odporności korozyjnej, zwłaszcza jeżeli proces prowadzony jest w atmosferze bogatej w amoniak. Podczas azotowania stali duplex, obserwujemy więc taką samą tendencję jak w przypadku azotowania stali austenitycznej [32]. Poprawa właściwości mechanicznych oraz wzrost szybkości wzrostu warstwy są stymulowane przez wzrost tych samych parametrów procesu, które przyczyniają się do pogorszenia odporności korozyjnej azotowanej stali. Dobór parametrów obróbki powinien bazować więc na kompromisie między wymaganiami stawianymi warstwom przez warunki eksploatacji. Podkreślić należy fakt, że proces azotowania stali duplex poprawia jej cechy użytkowe w zakresie trwałości tribokorozyjnej. W całym zakresie badanych parametrów obróbki, otrzymano znaczną, o min. rząd wielkości, poprawę odporności na zużycie tribokorozyjne w środowisku jonów chlorkowych.

## 8. WNIOSKI

1. Podczas niskotemperaturowego azotowania stali X2 CrNiMoN 22-5-3 powstaje warstwa azotowana o zróżnicowanej budowie fazowej, innej na ziarnach austenitu i innej na ziarnach ferrytu.
  - a) Podstawowym składnikiem fazowym warstwy azotowanej utworzonej na ziarnach ferrytu jest „expanded martensite”, a na ziarnach austenitu – faza S,
  - b) Wydzielanie azotków w obrębie warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu przebiega w niższej temperaturze niż w przypadku części warstwy wytworzonej na ziarnach austenitu,
  - c) Warstwa azotowana wytworzona na ziarnach austenitu, wykazuje takie same cechy morfologiczne jak warstwa azotowana wytworzona na stali austenitycznej: jest zbudowana z fazy S i strefy roztworowej zbudowanej z fazy  $\gamma_N$ .
2. Warstwy azotowane wytworzone na badanej stali dupleks w temperaturze powyżej 500°C zbudowane są przede wszystkim z azotków chromu CrN i Cr<sub>2</sub>N oraz azotków żelaza Fe<sub>4</sub>N.
3. Różnice w budowie fazowej w mikroobszarach warstwy wytworzonych na ziarnach o różnej budowie fazowej wywierają decydujący wpływ na mechanizm zużycia w warunkach korozyjnych:
  - a) najlepsze właściwości korozyjne wykazuje warstwa zbudowana tylko z „expanded martensite” i fazy S,
  - b) wydzielanie azotków bogatych w azot z „expanded martensite” faworyzuje zachodzenie procesów korozyjnych w tym obszarze warstwy,
  - c) wydzielanie azotków bogatych w chrom z fazy S powoduje uprzywilejowanie zachodzenia procesów korozyjnych w tym obszarze,
  - d) Szybkość zużycia tribokorozyjnego warstw azotowanych w środowisku 3% NaCl jest o rząd wielkości mniejsze niż w przypadku nieobrobionej stali dupleks. Komponent korozyjny zużycia tribokorozyjnego jest największy w zakresie parametrów obróbki prowadzących do zróżnicowanego wydzielania azotków w mikroobszarach warstwy azotowanej wytworzonych na ziarnach ferrytu i austenitu,

4. Temperatura procesu i zawartość amoniaku w atmosferze są podstawowymi parametrami decydującymi o budowie warstwy w mikroobszarach oraz o kinetyce jej wzrostu:
  - a) w temperaturze obróbki powyżej 450°C obserwuje się wydzielanie azotków CrN, a wzrost zawartości amoniaku w atmosferze sprzyja wydzielaniu azotków Cr<sub>2</sub>N i Fe<sub>4</sub>N,
  - b) na kinetykę wzrostu warstwy azotowanej w największym stopniu wpływa temperatura, znaczenie atmosfery azotującej wzrasta ze wzrostem temperatury.
5. Wydłużanie czasu obróbki prowadzi do zwiększenia ilości wydzieleni azotkowych, nie wpływa jednak w istotny sposób na ich rodzaj.
6. Otrzymane warstwy charakteryzuje wysoka twardość, kilkukrotnie przewyższająca twardość materiału rodzimego. Nie stwierdzono istotnego wpływu różnic mikrostrukturalnych w obrębie warstwy na zróżnicowanie twardości. Zwiększanie całkowitego udziału azotków w warstwie wpływa na jej wzrost. W badanym zakresie parametrów azotowania uzyskano wzrost twardości w granicach 15%.
7. Warstwy otrzymane w temperaturze 400°C i w atmosferze o zawartości 50% amoniaku charakteryzują się najlepszymi właściwościami eksploatacyjnymi w środowisku korozyjnym. Ich odporność korozyjna jest porównywalna z odpornością korozyjną nieobrobionej stali duplex, a szybkość zużycia 10 razy mniejsza. Dobór parametrów azotowania jest w przypadku stali duplex podyktowany kompromisem pomiędzy odpornością korozyjną warstw a ich grubością.

## LITERATURA

- [1] Gunn R. N, Duplex stainless steel. Microstructure, properties and application. Abington Publishing, Cambridge England 1997;
- [2] Charles J., Conf proc Duplex Stainless Steels '91, Beaune, Les éditions de physique, 1991, Vol. 1, 3-48;
- [3] Tomczak R., Badania wpływu spawalniczych cykli cieplnych na strukturę i wybrane właściwości stali ferrytyczno-austenitycznej H25N5M. Praca doktorska, WAT, Warszawa 1998;
- [4] Nowacki J., Stal duplex i jej spawalność. WNT, Warszawa 2009;
- [5] Łukojć A., Spawalniczy cykl cieplny a struktura i właściwości połączeń spawanych stali duplex. Praca doktorska, Szczecin 2004;
- [6] Adamczyk J.: Inżynieria Materiałów Metalowych, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Monografia, Gliwice 2004;
- [7] Solomon H. D., Devine H., Influence of microstructure on the mechanical properties and localized corrosion of a duplex stainless steel, MiCon 78, ASTM STP 672, Philadelphia (1979) 430;
- [8] Josefsson B., Nilsson J. N., Wilson A., Phase transformation in duplex stainless steel, Conf. "Duplex stainless steel '91" Beaune, Les Editions de Physique, France, Vol. 1, (1992) 67;
- [9] Charles J., Composition and properties of duplex stainless steel, Welding in the world, Vol. 36 (1995) 43;
- [10] Lo K.H., Shek C.H., Lai J.K.L., Recent developments in stainless steel, Materials Science and Engineering R 65 (2009) 39;
- [11] Nilsson J.-O., Super duplex stainless steels, Mater. Sci. Tech., 8 (1992) 685;
- [12] Kochmański P., Wpływ obróbki cieplnej nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo na proces ich azotowania gazowego, Praca Doktorska Szczecin 2006;
- [13] Baranowska J., Wpływ rozpylania katodowego na formowanie warstwy powierzchniowej w procesie azotowania gazowego, Praca Doktorska Szczecin 2001;
- [14] Jasiński J., Wojtal A., Jeziorski L., Radecki A., Ucieklak S., Wpływ mechanicznej aktywacji powierzchni stali 4H13 na chropowatość po azotowaniu jonowym i gazowym, Inżynieria Materiałowa vol. 24 nr 6 (2003) 501;
- [15] Szczeciński K., Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej 372 (1988) 31;



- [16] Berkowski L, Borowski J., Majchrzak W., Rybak Z., Stefko A., Wpływ zgniotu powierzchniowego na skutki azotowania jonowego stali NC11LV o różnej strukturze, Inżynieria Materiałowa vol. 122 nr 5 (1999) 232;
- [17] Babul T., Odształcanie metali wybuchem, WNT. Warszawa 1980;
- [18] Kula P., Inżynieria Warstwy Wierzchniej, Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej, Łódź 2000;
- [19] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiński M., Cathode sputtering as a pre-treatment for gas nitriding, Vacuum Vol. 63 (2001) 4, 517;
- [20] Baranowska J., The effect of cathode sputtering on iron surface, High Temperature Materials Process Vol. 6 (2002) 3, 311;
- [21] Baranowska J., Wysiński M., Influence of surface pretreatment on case formation during gaseous nitriding, Surf. Coat. Techn. Vol. 125 (2000) 30;
- [22] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiński M., Activation of surface in gas nitriding, 7th int. Conf. On Shot Peening, ICSP 7, Warszawa 1999, 426;
- [23] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiński M., Azotowanie gazowe ze wstępną aktywacją powierzchni, Inżynieria Materiałowa 5 (2002) 212;
- [24] Baranowska J., Amigó V., Szczeciński K., Azotowanie stali wysokochromowych, Inżynieria Materiałowa 6 (2003) 427;
- [25] Haase B., Dong J., Stiles M., Improvement of gas nitriding process by prior surface quality control, Surface Engineering 14 (1998) 1, 31;
- [26] Rzepkowski A., Gawroński Z., Klimek L., Własności tribologiczne stali trudno azotowalnych poddanych azotowaniu, Inżynieria Materiałowa vol. XXVI nr 5, (2005) 452;
- [27] Haś Z., Kula P., Nirovac'79-nowa technologia obróbki cieplno-chemicznej elementów maszyn i narzędzi, Inżynieria Materiałowa nr 5 (1983) 127;
- [28] Rzepkowski A., Gawroński Z., Klimek L., Morphology of nitrided layers in 17-4PH steel, Inż. Mater. 3 (2004) 644;
- [29] Haś Z., Sposób obróbki cieplno-chemicznej części maszyn i narzędzi skrawających, Patent 126128;
- [30] Burakowski T., Wierchoń T., Inżynieria Powierzchni Metali, WNT, Warszawa 1995;
- [31] Keller K., Schichtaufbau glimmennitrierter Eisenwerkstoffe, Härtrei-Technische Mitteilungen 2 (1971) 120;
- [32] Baranowska J., Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej Nr 596, Instytut Inżynierii materiałowej Nr 21, Szczecin 2007;

- [33] Sahu A., Nayak B. B., Panigrahi N., Acharya B. S., MoMohanty B. C., DC extended arc plasma nitriding of stainless and high chromium steel. *J. Mat. Sci.* vol. 35 (2000) 71;
- [34] Collins G. A., Hutchings R. And Tendys J., Plasma immersion ion implantation of steels. *Mater. Sci. Eng. A* 139 (1991) 171;
- [35] Samandi M., Pauza A., Hatziaandoniou G., Yasbandha H., Hutchings R., Collins G. A. And Tendys J., Microstructure and tribological behaviour of plasma immersion ion implanted tool steels, *Surf. Coat. Technol.* 54/55 (1992) 447;
- [36] Samandi M., Shedden B. A., Smith D. I., Bell T., Collins G. A., Hutchings R. And Tendys J., Significance of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behavior of austenitic stainless steel. *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 935;
- [37] Leutenecker, R. G. Wang, T. Louis, U. Gonser, L. Guzman And A. Molinari, Phase transformations of a nitrogen-implanted austenitic stainless steel (X10 CrNiTi 18-9star, open. *Mater. Sci. Eng. A* 115 (1989) 229;
- [38] Williamson D. L., Wang L., Wei R. And Wilbur P. J., Solid solution strengthening of stainless steel surface layers by rapid, high-dose, elevated temperature nitrogen ion implantation. *Mater. Lett.* 9 (1990) 302;
- [39] Williamson D. L., Ozturk O., Wei R. And Wilbur P. J., Metastable phase formation and enhanced diffusion in f.c.c. alloys under high dose, high flux nitrogen implantation at high and low ion energies. *Surf. Coat. Technol.* 65 (1994) 15;
- [40] Hannula S. P., Nenonen P. and Hirvonen J.P., Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steels. *Thin Solid Films* 181 (1989), 343;
- [41] Ichii K., Fujimara K. And Takase T., Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel. *Rep. Kansai Univ.* 27 (1986) 135;
- [42] Gemma K. And Kawakami M., Enhancement of nitriding rate in SUS304 austenitic stainless steel under gas nitriding. *High Temp. Mater. Proc.* 8 (1989) 205;
- [43] D'Haen J., Quaeysaegens C., Knuyt G., De Schepper L., Stals L. M. And Van Stappen M., An interface study of various PVD TiN coatings on plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 304. *Surf. Coat. Technol.* 60 (1993) 468;
- [44] Yasumaru N., Tsuchida K., Saji E. And Ibe T., Mechanical properties of type 304 austenitic stainless steel coated with titanium nitride after ion-nitriding. *Mater. Trans. Jim* 34 (1993) 696;
- [45] Menthe E., Rie K-T., Schulze J. W. And Simson S., Structure and properties of plasma nitrided stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 74/75 (1995) 412;
- [46] Marchev K., Cooper C. V., Blucher J. T. And Giessen B. C., Conditions for the formation of a martensitic single phase compound layer in ion-nitrided 316L austenitic stainless steel. *Surf. Coat. Technol.* 99 (1998), 225;

- [47] Meletis E.I., Singh V., Jiang J.C., On the single phase formed during low-temperature plasma nitriding of austenitic stainless steels. *Journal of Materials Science Letters* 21 (2002) 1171;
- [48] Sun Y., Li X.Y., Bell T., X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels. *Journal of Materials Science* 34 (1999) 4793;
- [49] Baranowska J., Mikrostruktura warstw azotowanych na stali austenitycznej, *Inżynieria Materiałowa* nr 5 vol. 26 (2005) 448;
- [50] Baranowska J., Kusior E., Amigo V., Szczeciński K., Surface modification of austenitic steel by low temperature plasma, *Vacuum* Vol. 78 (2005) 4, 389;
- [51] Baranowska J., Characteristic of the nitride layers on the stainless steel at low temperature. *Surface and Coatings Technology* 180–181 (2004) 145;
- [52] Blawert C., Mordike B.L., Jirásková Y., Schneeweiss O., Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253. *Surf. Coat. Technol.* Vol. 116–119 (1999) 189;
- [53] Mändl S., Rauschenbach B., Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII. *Surface and Coatings Technology*, 186, 1-2, 2 (2004), 277;
- [54] Marchev K., Landis M., Vallerio R., Cooper C.V., Giessen B.C., The m phase layer on ion nitrided austenitic stainless steel (III): an epitaxial relationship between the m phase and the  $\gamma$  parent phase and a review of structural identifications of this phase. *Surface and Coatings Technology*, 116-119, (1999), 184;
- [55] Renevier N., Collignon P., Michel H., Czerwicz T., Low temperature nitriding of AISI 316L stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge. *Surface and Coatings Technology*, 111, 2-3, (1999), 128;
- [56] Wang L., Sun J., Xu X., Low pressure plasma arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless. *Surface and Coatings Technology*, 145, 1-3, (2001), 31;
- [57] Angelini E., Burdese A., de Benedetti B., Ion-nitriding of austenitic stainless steel, *Metallurgical Science and Technology* 2 (1988) 33;
- [58] Blawert C., Weisheit A., Mordike B.L., Knoop R.M., Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 85 (1996) 15;
- [59] Kliauga A.M., Pohl M., Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2 CrNiMoN 2253 duplex stainless steel. *Surface and Coatings Technology*, 98, 1-3, (1998), 1205;

- [60] Menthe E., Bulak A., Olfe J., Zimmermann A., Rie K-T., Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding, *Surface and Coatings Technology*, 133-134, (2000), 259;
- [61] Li X-C. X., Bell T., Sliding wear properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel *Wear*, 256, 11-12, (2004), 1144;
- [62] Marchev K., Hidalgo R., Landis M., Vallerio R., C.V. Cooper, B.C. Giessen, The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steel Part 2. Crystal structure and observation of this two-directional orientational anisotropy. *Surface and Coatings Technology*, 112, (1999), 67;
- [63] Xu X. L., Wang L., Yu Z. W., Hei Z. K., Microstructural characterization of plasma nitrided austenitic stainless steel. *Surface and Coatings Technology* 132 (2000) 270;
- [64] Larisch B., Brusky U., Spies H.-J., Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, *Surface and Coatings Technology* vol. 116–119 (1999) 205;
- [65] Fewell M.P., Mitchell D.R.G., Priest J.M., Short K.T., Collins G.A., Nature of expanded austenite. *Surface and Coatings Technology* vol. 131 (2000) 300;
- [66] Mändl S., Rauschenbach B., Nitrogen diffusion in austenitic stainless steel and the formation of expanded austenite. *Def. Diffusion Forum*, Vol. 188-190, (2001), 125;
- [67] Menthe E., Rie K.-T., Schulze J.W., Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding. *Surface and Coatings Technology* . 116-119 (1999) 199;
- [68] Lei M.K., Zhang Z.L., Nitrogen induced h.c.p. martensite formation in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel. *J. At. Sci. Let.* Vol. 16 (1997) 1567;
- [69] Liang W., Xu X., Jiujun X., Yaqin S., Characteristics of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature. *Thin Solid Films*, 391, 1, (2001), 11;
- [70] 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) 263;
- [71] Pinedo C.E., Monteiro W.A., On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, *Surface and Coatings Technology* 179 (2004) 119;
- [72] Sun Y., Bell T., Wood G., Wear behaviour of plasma-nitrided martensitic stainless steel, *Wear* 178 (1994) 131;
- [73] Marchev K., Cooper C.V., Giessen B.C., Observation of a compound layer with very low friction coefficient in ion-nitrided martensitic 410 stainless steel, *Surface and Coatings Technology* 99 (1998) 229;

- [74] Kim S.K., Yoo J.S., Preiest J.M., Fewell M.P., Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a lowpressure RF plasma, *Surface and Coatings Technology* 163–164 (2003) 380;
- [75] Li C.X., Bell T., Corrosion properties of plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions, *Corrosion Science* 48 (2006) 2036;
- [76] Christiansen T., Somers M.A.J., Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel, *Struers Journal of Materialography* 9 (2006) 2;
- [77] Bielawski J., Baranowska J., Szczeciński K., Microstructure and properties of the layers on chromium steel, *Surf. Coat. Technol.*, 2006: 6572;
- [78] He H., Czerwiec T., Dong C., Michel H., Effect of grain orientation on the nitriding rate of a nickel base alloy studied by electron backscatter diffraction, *Surf. Coat. Technol.* 163–164 (2003) 331;
- [79] Kliauga, A.M. Doctor Thesis, Randschichtbeeinflussung von ferritisch-austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Stickstoffeinsatz, Ruhr-Universität Bochum, 1997;
- [80] Baranowska J., Low temperature gas nitriding of stainless steel – technological and utility aspects, *Advances in Manufacturing Science and Technology*, 32 (2008) 59;
- [81] Baranowska J., The Kinetics of Gas Nitrided Layer Growth on Austenitic Stainless Steel, *Defect and Diffusion Forum* 297–301 (2010), 573;
- [82] Williamson D. L., Ozturk O., Glick S., Wei R., Wilbur P. J., Microstructure of ultra high dose nitrogen-implanted iron and stainless steel, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.* 59/60 (1991) 737;
- [83] Polański Z., *Planowanie doświadczeń w technice*”, PWN Warszawa 1984;
- [84] Gemma K., Tahara T., Kwakami M., Effect of chromium content on remarkably rapid nitriding in austenitic Fe-Ni-Cr alloys, *J. Materials Science*, 31 (1996) 2885;
- [85] Li X., Samandi M., Dune D., Short K., Hutchings R., Collins G. A., Tendys J., Cross-sectional transmission electron microscopy characterization of plasma immersion ion implanted austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 85 (1996) 28-36;
- [86] Borges, C.F.M.; Hennecke, S. Fender, E., Decreasing chromium precipitation in AISI 304 stainless steel during the plasmanitriding process, *Surf. Coat. Technol.* 123 (2000) 112;
- [87] Kochmański P., Nowacki J., Geometria i struktura warstwy azotowanej na stali nierdzewnej utwardzanej wydzieleniowo, *Inżynieria Materiałowa* 24 (2003) nr 6, 513;
- [88] Kochmański P., Nowacki J., Activated gas nitriding of 17-4PH stainless steel, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 6558;
- [89] Stadelmann P., *JEMS Java Electron Microscopy Software*, 2004;

- [90] Mitchell D.R, Attard D.J., Short K.T., Collins G.A., Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steel using plan and cross-sectional TEM technique. *Surface and Coatings Technology* 165 (2003) 107;
- [91] Bielawski J., Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., Wzrost warstw azotowanych na stali ferrytyczno-austenitycznej, *Inżynieria Materiałowa*, 3 (2006) 338;
- [92] Bielawski J., Baranowska J., Microstructure of nitrided layers on duplex steel, *Acta Metallurgica Slovaca*, 13 (2007) 906;
- [93] Bielawski J., Baranowska J., Szczeciński K.: Protective nitrided layers on ferrite-austenite chromium steel, *Mater. Sci.*, 11 (2005) 221.
- [94] Bielawski J, Baranowska J., Kochmański P., Wpływ wstępnej obróbki aktywującej na właściwości azotowanej stali duplex, *Inżynieria Materiałowa*, 4 (2011) s. 333;
- [95] Gnaser H., *Low-energy Ion Irradiation of Solids Surface*, Berlin: Wydawnictwo Springer-Verlag, 1999;
- [96] Trojanowski J., Nakonieczny A., Wierzchoń T. Kamiński M., Low-temperature nitriding austenitic stainless steel under glow discharge conditions, *SAE International Off-Highway Congress*, Las Vegas, March 19-21, 2002, Nevada, 1-7;
- [97] Bielawski J, Baranowska J., Formation of nitrided layers on duplex steel – influence of multiphase substrate, *Surface Engineering Surface Engineering*, 26 (2010) 4, 299;
- [98] Baranowska J., Bielawski J, Kochmański P., The influence of chemical composition of stainless steel on the formation of low temperature nitrided layers, *Defect and Diffusion Forum*, 326-328 (2012) 297;

## FORMOWANIE WARSTW AZOTOWANEJ NA STALI FERRYTYCZNO-AUSTENITYCZNEJ X2CrNiMoN 2253

### Streszczenie

Celem rozprawy jest zbadanie wpływu dwufazowej mikrostruktury osnowy stali ferrytyczno-austenitycznej (X2CrNiMoN 2253) na konstytuowanie warstwy azotowanej podczas obróbki gazowej oraz określenie warunków stosowania niskotemperaturowego azotowania z punktu widzenia właściwości eksploatacyjnych otrzymanych warstw.

Całość opracowania składa się z dwóch części. Część pierwsza dotyczy przeglądu literatury, w którym scharakteryzowano grupę stali wysokochromowych odpornych na korozję pod względem ich podstawowych właściwości, kładąc szczególny nacisk na stal ferrytyczno-austenityczną. W dalszej części omówiono azotowanie stali odpornej na korozję oraz problemy z tym związane. Druga część, doświadczalna zawiera tezę i cel rozprawy, charakterystykę materiału badawczego oraz stanowiska, na którym prowadzono procesy azotowania. W tej części opisano zastosowane techniki badawcze, omówiono wyniki badań.

Wytworzone warstwy stali ferrytyczno-austenitycznej w procesie azotowania gazowego gazowo charakteryzowano pod kątem wpływu parametrów obróbki cieplno-chemicznej (czas, stopień dysocjacji amoniaku, temperatura) na ich budowę oraz kinetykę wzrostu warstwy azotowanej na ziarnach ferrytu i austenitu w tej stali. W tym celu posługiwano się mikroskopią świetlną LMA i elektronową (SEM i TEM). W przypadku badań składu chemicznego warstwy oraz rozkładu pierwiastków na przekroju warstwy i w podłożu wykorzystywano metodę mikroanalizy rentgenowskiej EDS i WDS. Skład fazowy warstw azotowanych stali duplex badano metodą analizy rentgenowskiej w geometrii Bragg-Brentano (XRD) i stałego kąta padania (GXRD). Określono wpływ mikrostruktury warstw azotowanych stali duplex w kontekście ich właściwości użytkowych. W tym celu wykonano szereg badań, które dotyczyły odporności korozyjnej, tribokorozyjnej (w środowisku jonów chlorkowych) oraz określono ich twardość.

Niskotemperaturowe azotowanie stali X2 CrNiMoN 2253 prowadzi do wytworzenia warstwy azotowanej o zróżnicowanej budowie fazowej, innej na ziarnach austenitu i innej na ziarnach ferrytu. Podstawowym składnikiem fazowym warstwy azotowanej utworzonej na ziarnach ferrytu jest „expanded martensite”, a na ziarnach austenitu – faza S. Zróżnicowanie mikrostrukturalne w obrębie warstwy azotowanej wpływa w istotny sposób na ich zachowanie w warunkach oddziaływania korozyjnego. W temperaturze powyżej 500°C wytworzone warstwy azotowane zbudowane są przede wszystkim z azotków chromu CrN i Cr<sub>2</sub>N oraz azotków żelaza Fe<sub>4</sub>N. Otrzymane warstwy azotowane stali ferrytyczno-austenitycznej charakteryzuje wysoka twardość, kilkukrotnie przewyższająca twardość materiału rodzimego.

# FORMATION OF THE NITRIDED LAYERS ON X2CrNiMoN 2253 FERRITIC-AUSTENITIC STAINLESS STEEL

## ABSTRACT

The aim of this thesis is to investigate the effect of two-phase microstructure of X2CrNiMoN 2253 austenitic-ferritic stainless steel on nitrated layer formation during gas nitriding and to define treatment parameters determining its exploitation properties in corrosive environment important for practical application of this steel

The work is composed of two parts. The first one presents the review of the literature concerning the general characteristics of stainless steel. Moreover, the main aspects related to low-temperature nitriding are discussed to presents wider background for thesis and purpose of the research to be conducted. The second part concerns experimental part of the work. The methodology and research techniques are presented in details followed by results presentation. At the end of this part the analysis of the results is presented together with the conclusions.

The nitrated layers of ferritic-austenitic steels were obtained by gas nitriding. Treatment temperature, composition of nitriding atmosphere and treatment are the main process parameter considered in research work. Their influence on microstructure and properties of the layers as well as on layer growth kinetics was investigated. For this purpose the following techniques were used: LMA light microscopy and electron (SEM and TEM), X-ray microanalysis EDS and WDS, X-ray diffraction (XRD and GXR); hardness measurements , potentiodynamic corrosion tests and tribocorrosion tests performed in 3% chloride solution.

Low temperature nitriding of stainless CrNiMoN 2253 X2 leads to the formation of the nitrated layer with a microstructure strongly determined by the structure of matrix. This fact is of a big importance for layers behavior in corrosive environment. "expanded martensite" is a main component of the layer formed on ferrite grains, while S-phase is a main component of the layer formed on austenite grains. The composition of nitrated layers obtained at temperatures above 500°C is mostly dominated by CrN and Cr<sub>2</sub>N chromium nitride and Fe<sub>4</sub>N iron nitrides. The layers have very high hardness, less influenced by treatment parameter, and exceeding several times the hardness of the non-treated material.