



Jolanta Baranowska

Niskotemperaturowa obróbka powierzchniowa stali odpornej na korozję

Szczecin 2013

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

JOLANTA BARANOWSKA

Niskotemperaturowa obróbka powierzchniowa stali odpornej na korozję

Szczecin 2013

Recenzenci
JAN KUSIŃSKI
MIECZYŚLAW WYSIECKI

Na okładce
Zdjęcie powierzchni azotowanej niskotemperaturowo
stali austenitycznej wykonane przez
PAWŁA KOCHMAŃSKIEGO

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA ZACHODNIOPOMORSKIEGO UNIwersYTETU TECHNOLOGICZNEGO W SZCZECINIE

ISBN 978-83-7663-161-5

Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 91 449-47-60, e-mail: wydawnictwo@zut.edu.pl
Druk PPH Zapol, Dmochowski, Sobczyk Sp.j., 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 91 434-10-21,
e-mail: zarzad@zapol.com.pl

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	5
1. Wprowadzenie	7
2. Azotowanie niskotemperaturowe	9
2.1. Azotowanie stali austenitycznej	9
2.1.1. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej	9
2.1.2. Kinetyka wzrostu warstw azotowanych niskotemperaturowo	15
2.1.3. Naprężenia w warstwach azotowanych niskotemperaturowo	17
2.1.4. Modelowanie procesu kształtowania warstw azotowanych stali austenitycznej	18
2.1.5. Właściwości azotowanej niskotemperaturowo stali austenitycznej	21
2.2. Azotowanie stali ferrytycznej	23
2.2.1. Mikrostruktura i budowa fazowa warstw azotowanych stali chromowej ferrytycznej i martenzytycznej	23
2.2.2. Wpływ zawartości chromu na skład fazowy warstw	27
2.2.3. Mikrostruktura i skład fazowy warstwy wierzchniej azotowanej stali utwardzanej wydzieleniowo	28
2.2.4. Kinetyka wzrostu warstw azotowanych	32
2.2.5. Właściwości warstw azotowanych	36
2.3. Azotowanie niskotemperaturowe stali dupleks	38
2.3.1. Mikrostruktura i budowa fazowa warstw azotowanych stali dupleks	39
2.3.2. Właściwości warstw azotowanych stali dupleks	44
2.4. Azotowanie spiekanej stali odpornej na korozję	46
3. Nawęglanie niskotemperaturowe	53
3.1. Ogólna charakterystyka procesu nawęglania niskotemperaturowego	53
3.2. Formowanie warstwy nawęglonej stali austenitycznej	55
3.3. Kinetyka niskotemperaturowego nawęglania	57
3.4. Właściwości warstw nawęglanych	59
3.5. Nawęglanie niskotemperaturowe ferrytycznej stali odpornej na korozję	63
4. Węgloazotowanie niskotemperaturowe	65
4.1. Porównanie węglowej i azotowej fazy S	65
4.2. Formowanie warstwy węgloazotowanej na stali austenitycznej	67
4.3. Właściwości warstw węgloazotowanych	72
4.4. Węgloazotowanie ferrytycznej stali odpornej na korozję	73
5. Otrzymywanie powłok z fazy S metodami fizycznymi	75
5.1. Mikrostruktura powłok z fazy S	75
5.2. Właściwości powłok z fazy S	80
6. Obróbki hybrydowe	85
6.1. Warstwy hybrydowe z powłoką DLC	85
6.2. Warstwy hybrydowe z powłoką na bazie ceramiki	86
7. Podsumowanie	89
Literatura	91
Summary	101
Zusammenfassung	103

Wykaz ważniejszych oznaczeń

a	– stała sieciowa [nm]
AFM	– mikroskopia sił atomowych (ang. <i>Atomic Force Microscopy</i>)
a_{hkl}	– stała sieciowa zależna od kierunku krystalograficznego [nm]
A_{hkl}	– wskaźnik kierunkowy; $A_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2) \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{-2}$
C_N, C_C	– stężenie, odpowiednio, azotu i węgla w warstwie wierzchniej stali
d	– odległość międzypłaszczyznowa [nm]
d_{hkl}	– odległość międzypłaszczyznowa dla rodziny płaszczyzn {hkl} [nm]
D_N	– współczynnik dyfuzji azotu [cm ² /s]
E_{hkl}	– moduł sprężystości wzdłużnej zależny od kierunku krystalograficznego [GPa]
g_A, g_N	– grubość warstwy azotowanej/węgloazotowanej [μm]
K	– prędkość zużycia ściernego [m ² /N]
K_N	– potencjał azotowy atmosfery
MFM	– mikroskopia sił magnetycznych (ang. <i>Magnetic Force Microscopy</i>)
„poszerzony ferryt”	– faza tworząca się podczas niskotemperaturowej obróbki cieplno-chemicznej stali ferrytycznej lub martenzytycznej, występująca w literaturze pod określeniami „poszerzony martenzyt”, „faza α_N lub α_C ”
PIII	– implantacja jonowa przez zanurzenie w plazmie (ang. <i>Plasma Immersion Ion Implantation</i>)
S_{hkl}	– stała podatności sprężystej zależna od kierunku krystalograficznego [GPa]
S_N, S_C	– faza tworząca się podczas niskotemperaturowego azotowania (S_N) lub nawęglania (S_C) stali austenitycznej, występująca w literaturze pod określeniami: „faza S”, „faza m”, „faza ϵ' ”, <i>expanded austenite</i>
t_A, t_N, t_{NA}	– czas azotowania/nawęglania/węgloazotowania [h]
T_A, T_N, T_{NA}	– temperatura azotowania/nawęglania/węgloazotowania [°C]
WW	– warstwa wierzchnia
γ_N, γ_C	– austenit azotowy/węglowy – roztwór azotu/węgla w austenicie
ν	– kąt padania wiązki rentgenowskiej podczas badania metodą dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania (GXRD)

1. Wprowadzenie

Stal odporna na korozję od czasu jej wynalezienia na początku XX wieku osiąga coraz większe znaczenie w nowych obszarach zastosowań. Dobra odporność korozyjna i właściwości mechaniczne spowodowały, że produkcja tej stali rośnie nieprzerwanie, wykazując dwa razy większą dynamikę wzrostu w porównaniu z innymi gatunkami stali. Podstawowym ograniczeniem dla jeszcze szerszego jej wykorzystania jest przede wszystkim mała twardość i odporność na zużycie przez tarcie. Możliwość poprawy tych parametrów ma ogromne znaczenie także z ekonomicznego i ekologicznego punktu widzenia. Stal odporna na korozję ze względu na wysoką zawartość dodatków stopowych takich jak chrom i nikiel jest kosztownym materiałem konstrukcyjnym. Poprawa charakterystyk mechanicznych tej stali spowodowałaby zwiększenie trwałości eksploatacyjnej, przyczyniając się tym samym do poprawy efektywności wykorzystania tego materiału. Dlatego technologie inżynierii powierzchni, podnoszące twardość i odporność tribologiczną tych gatunków stali, są w centrum zainteresowań zarówno ośrodków badawczych, jak i przemysłu od wielu dekad. Obróbka powierzchniowa tej stali musi nie tylko poprawiać charakterystyki mechaniczne warstwy powierzchniowej, ale także zachowywać jej wysoką odporność korozyjną.

Pierwsze badania obróbki cieplno-chemicznej stali odpornej na korozję prowadzono na przełomie lat 60. i 70. ubiegłego wieku [118, 140, 145, 190]. Proces azotowania i nawęglania prowadzono tradycyjnie w temperaturze powyżej 500°C ze względu na kinetykę procesu. Warstwa powierzchniowa otrzymana w takich warunkach po procesie azotowania zbudowana była głównie z azotków chromu i azotków żelaza [140], a po nawęglaniu – z węglików chromu i żelaza [118, 145]. Ponieważ powodowało to znaczące obniżenie odporności korozyjnej, obróbka ta nie znalazła szerszego wykorzystania. Lata 80. zeszłego wieku przyniosły przełom w obróbce powierzchniowej austenitycznej stali odpornej na korozję. Prace prowadzone nad procesami realizowanymi w temperaturze < 500°C [122, 137, 228] wykazały możliwość efektywnego prowadzenia obróbki w tych warunkach z jednoczesnym zwiększeniem twardości warstwy powierzchniowej bez pogorszenia właściwości antykorozyjnych stali. Odkrycie to stanowiło początek trwających do dziś badań nad tzw. obróbkami niskotemperaturowymi.

Podstawowym składnikiem warstwy wierzchniej wytworzonej w takich warunkach jest faza S nazywana również „poszerzonym austenitem” (ang. *expanded austenite*). Faza ta, o strukturze regularnej i sieci płasko centrowanej, charakteryzuje się dużą twardością i odpornością na ścieranie oraz dobrą odpornością na korozję. Uważana jest za przesycony roztwór azotu lub węgla w austenicie [94, 139, 151, 200, 220, 226]. Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej jest najbardziej rozpoznaną obróbką powierzchniową tej stali. Nadal jednak szereg zagadnień wymaga wyjaśnienia, a wiele hipotez dotyczących powstawania i wzrostu warstw zbudowanych z tej fazy – potwierdzenia.

Pod koniec lat 80. ubiegłego wieku zainteresowanie obróbkami niskotemperaturowymi rozciągnęło się na ferrytyczne i martenzytyczne stale odporne na korozję, a w latach 90.

również na stale dupleks. Stwierdzono bowiem, że w takich warunkach obróbki również na tych gatunkach stali powstają warstwy o dobrych właściwościach mechanicznych i dobrej odporności korozyjnej [82, 104, 150, 186]. Podstawowym składnikiem strukturalnym tych warstw jest „poszerzony ferryt” (ang. *expanded ferrite*). Spotyka się również określenie „poszerzony martenzyt” (ang. *expanded martensite*). Ten obszar tematyczny wymaga ciągle dalszych badań. Ciekawym zagadnieniem, także z praktycznego punktu widzenia, jest możliwość otrzymywania twardych i odpornych na korozję powłok z fazy S na drodze reaktywnego rozpylania [84, 88, 123]. Zagadnienie to jest jednak niewystarczająco zbadane i udokumentowane w literaturze przedmiotu.

Problematyka obróbki powierzchniowej stali odpornej na korozję stanowi od kilkunastu lat podstawową tematykę prac zespołu badawczego autorki monografii, udokumentowaną licznymi publikacjami z tego zakresu [11–44, 48–56, 105–107, 131–136]. Zagadnienie niskotemperaturowej obróbki stali austenitycznej stanowiło przedmiot pracy habilitacyjnej autorki. W zespole prowadzone są również prace nad azotowaniem i nawęglaniem stali ferrytycznej, stali utwardzanej wydzieleniowo i stali dupleks oraz nad otrzymywaniem powłok z fazy S metodami fizycznymi.

Celem niniejszego opracowania było zebranie literatury i przedstawienie stanu badań dotyczących obróbek powierzchniowych stali odpornej na korozję oraz wskazanie tych obszarów, które ciągle wymagają uwagi zarówno z poznawczego, jak i utylitarne punktu widzenia.

Pojęcie „obróbka niskotemperaturowa” budzi niekiedy kontrowersje wśród osób zajmujących się tą tematyką badawczą. Prowadzi się dyskusje, czy jest to termin odnoszący się do obróbek poniżej 500°C czy te że może poniżej 450°C, kiedy tworzą się warstwa powierzchniowa zbudowana jest głównie z fazy S z co najwyżej niewielką ilością wydzieleni azotkowych. Ponieważ jednak monografia przedstawia szersze spojrzenie na zagadnienie, należy również pamiętać o innych obróbkach, np. nawęglaniu, które można prowadzić w temperaturze bliskiej 500°C bez szkody dla odporności korozyjnej stali. Dlatego na potrzeby niniejszego opracowania termin „niskotemperaturowa” odnosił się będzie nie do konkretnego zakresu temperaturowego, ale do obróbek prowadzonych w takiej temperaturze, w której w otrzymanej warstwie podstawowym składnikiem fazowym będzie faza S lub „poszerzony ferryt”.

Zagadnienia dotyczące różnych typów obróbek powierzchniowych zawarto w pięciu rozdziałach tematycznych dotyczących kolejno azotowania, nawęglania, węgloazotowania, obróbek PVD i hybrydowych. Najbardziej obszerny rozdział, dotyczący azotowania niskotemperaturowego, przedstawia stan wiedzy z zakresu tej obróbki zastosowanej do różnych gatunków stali. W podrozdziale dotyczącym azotowania stali austenitycznej częściowo wykorzystano wyniki badań autorki zawarte w jej monografii habilitacyjnej. Stanowią one bowiem niezbędne uzupełnienie aktualnego stanu wiedzy z zakresu azotowania gazowego stali austenitycznej i ich zaprezentowanie było konieczne w celu przedstawienia czytelnikowi niniejszej monografii kompletnego opisu stanu zagadnienia. Rozdziały dotyczące obróbki innych gatunków stali w dużej mierze są poparte wynikami badań własnych zespołu z Zakładu Metaloznawstwa i Odlewnictwa Instytutu Inżynierii Materiałowej Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Wyniki badań własnych zespołu zawarto również w pozostałych rozdziałach monografii.

2. Azotowanie niskotemperaturowe

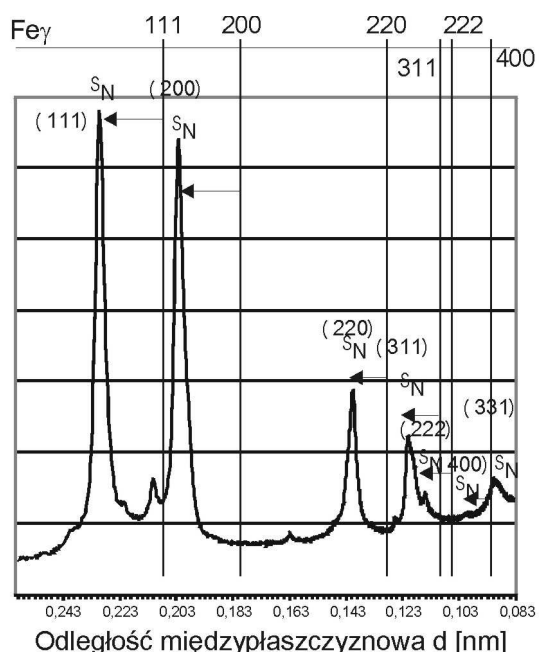
2.1. Azotowanie stali austenitycznej

Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej, choć historycznie nie jest pierwszą obróbką niskotemperaturową tej stali, cieszy się największym zainteresowaniem badaczy. Wynika to prawdopodobnie z faktu, że technologia ta napotyka najwięcej trudności w komercjalizacji oraz budzi najwięcej kontrowersji co do natury tworzącej się warstwy.

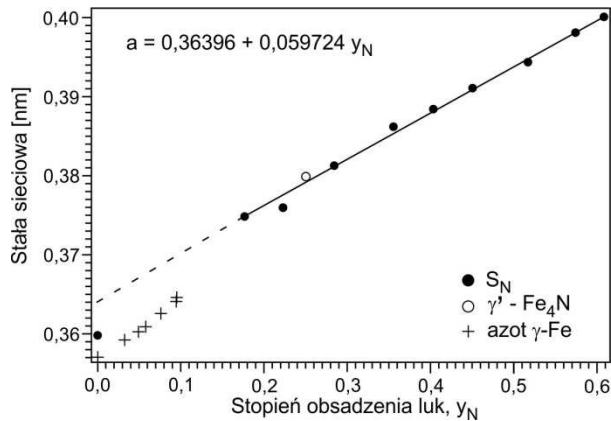
2.1.1. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej

Podczas azotowania stali austenitycznej w temperaturze poniżej 500°C tworzy się warstwa zbudowana z tzw. fazy S. Faza ta charakteryzuje się bardzo wysoką twardością, rzędu 2000 HV, bardzo dobrą odpornością na zużycie przez tarcie oraz odpornością porównywalną z materiałem rodzimym lub lepszą. Ta ostatnia cecha zadecydowała o ogromnym zainteresowaniu tym procesem.

Natura fazy S_N wciąż budzi kontrowersje. O jej obecności w warstwach azotowanych świadczą refleksy przesunięte w stronę mniejszych kątów 2Θ w porównaniu z położeniem refleksów od austenitu (rys. 2.1). Wielkość przesunięcia zależy od stałej sieciowej fazy, a ta zależy od zawartości azotu (rys. 2.2) [17, 80]. Dlatego najpowszechniej spotykana w literaturze hipoteza zakłada, że jest to przesycony roztwór azotu w austenicie. Ponieważ większość badań dotyczy obróbek plazmowych, zakłada się, że tak duży stopień przesylenia jest efektem oddziaływania plazmy z powierzchnią stali.

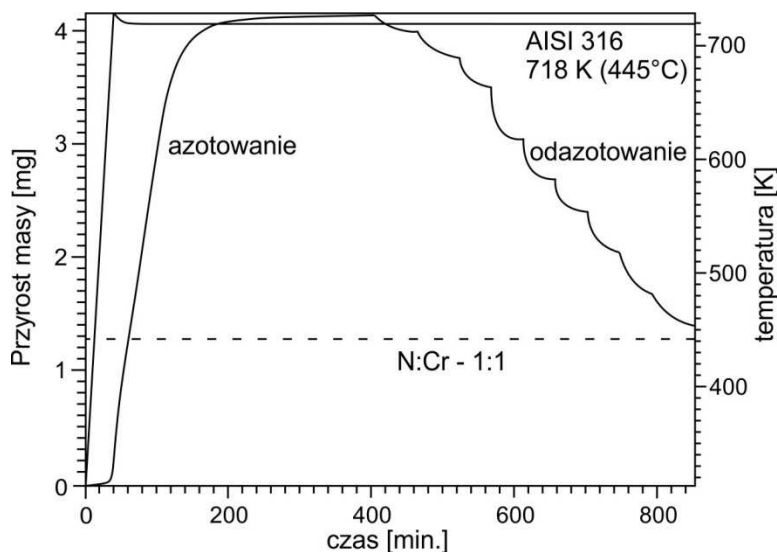


Rys. 2.1. Dyfraktogram warstwy stali austenitycznej po azotowaniu gazowym, zawierającej fazę S_N : strzałki – przesunięcie refleksów w stosunku do refleksów austenitu; GXR, promieniowanie synchrotronowe, $E = 9,25173$ keV [16, 17]



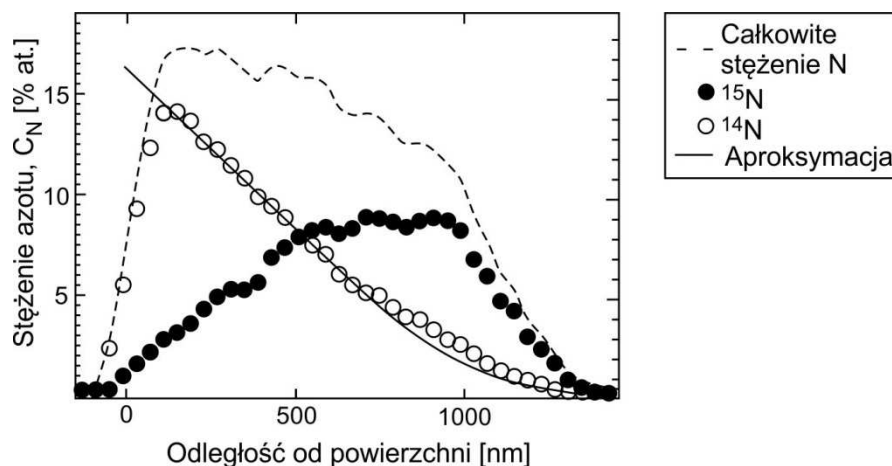
Rys. 2.2. Zależność stałej sieciowej fazy S_N od zawartości azotu [76]

Jak wykazały badania azotowania gazowego [17, 75], otrzymane warstwy charakteryzują się tymi samymi cechami co warstwy uzyskane podczas niskotemperaturowej obróbki plazmowej. Możliwe jest również otrzymywanie warstw azotowanych o zawartości azotu rzędu kilkunastu procent masowych, a więc znacznie przekraczającej wartość rozpuszczalności azotu w austenicie. Na podstawie tych wyników trudno jest przyjąć koncepcję roztworu przesyconego. Inną hipotezą tłumaczącą tak wysokie stężenia jest teoria klastrów [75, 92]. Zakłada ona, że w efekcie silnego powinowactwa azotu do chromu, następuje tworzenie klastrów złożonych z atomów azotu silnie związanego z chromem i mało mobilnego. Klasy te są również odpowiedzialne za umocnienie materiału przez blokadę ruchu dyslokacji. Zgodnie z tą teorią podczas azotowania następuje silne związanie azotu z atomami chromu, a następne atomy dyfundują przez warstwę azotowaną, aż natrafiają na wolne miejsca wokół głębiej położonych atomów chromu. Za tą teorią przemawiają obserwacje Christiansena [72] azotowanych i odazotowywanych cienkich folii. Stwierdził on, że istnieje pewna wartość stężenia azotu, który pozostaje w strukturze austenitu nawet po wygrzewaniu w wodorze (rys. 2.3). Azot ten jest silnie związany z chromem i jego zawartość wynosi ok. 13%at. (ok. 3,5%mas.).



Rys. 2.3. Zmiana zawartości azotu podczas azotowania w amoniaku i odazotowywania w wodorze folii wykonanej ze stali austenitycznej [72]

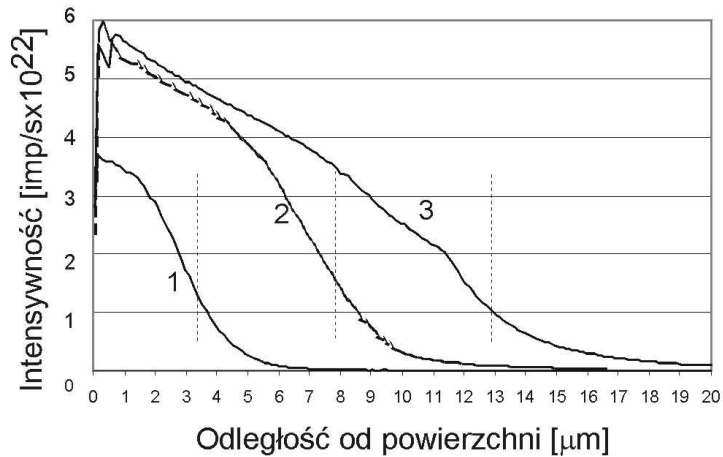
Jednakże badania prowadzone przez Parascandolę i wsp. [172] nie potwierdzają tej hipotezy. Zgodnie z ich badaniami procesów dyfuzji w stali austenitycznej prowadzonych z użyciem różnych izotopów azotu następuje stopniowa dyfuzja azotu przez warstwę, tzn. izotop, który został wcześniej użyty do azotowania, znalazł się głębiej wewnątrz warstwy azotowanej niż ten, który został zastosowany później (rys. 2.4).



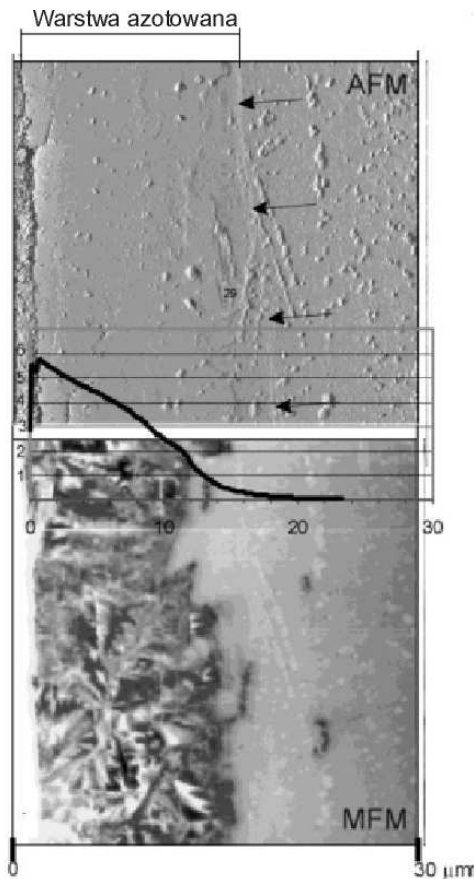
Rys. 2.4. Krzywe rozkładu azotu uzyskane metodą analizy reakcji nuklearnej (NRA) z wykorzystaniem izotopów azotu ^{15}N i ^{14}N [172]

Krzywa rozkładu zawartości azotu na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej zbudowanej z fazy S_N wykazuje szereg charakterystycznych cech odróżniających ją od typowych warstw azotowanych (rys. 2.5). Można w niej wyróżnić dwa obszary. Jeden, o znacznej zawartości azotu, ma rozkład charakterystyczny dla procesów dyfuzyjnych, w których współczynnik dyfuzji zależy od stężenia pierwiastka dyfundującego [181]. Drugi obszar, o mniejszej zawartości azotu, wykazuje cechy rozkładu właściwe dla procesów dyfuzyjnych zależnych tylko od temperatury. Maksymalna zawartość azotu w tym drugim obszarze odpowiada w przybliżeniu zawartości azotu silnie związanego z chromem, wyznaczonej przez Christiansena (rys. 2.3). Obszar ten odpowiada również swoim zasięgiem strefie niemagnetycznej obserwowanej w warstwach wierzchnich azotowanej stali austenitycznej (rys. 2.6.).

Magnetyzm fazy S_N tworzącej się w azotowanej niskotemperaturowo stali austenitycznej został potwierdzony przez wielu badaczy różnymi metodami [11, 17, 58, 100, 163, 169]. Tworzącą się warstwę cechuje dwustrefowa budowa. Od powierzchni w głąb materiału tworzy się strefa magnetyczna, która jest oddzielona od podłoża cienką strefą niemagnetyczną (rys. 2.6). Zgodnie z badaniami Wu i wsp. [219] przemiana fazy niemagnetycznej w magnetyczną następuje przy zwiększeniu stałej sieciowej austenitu o ok. 5%. Takie poszerzenie komórki obserwowane jest przy zawartości azotu ok. 14%at., co w przybliżeniu odpowiada wartości maksymalnego stężenia azotu silnie związanego z chromem, wyznaczonego przez Christiansena [72].



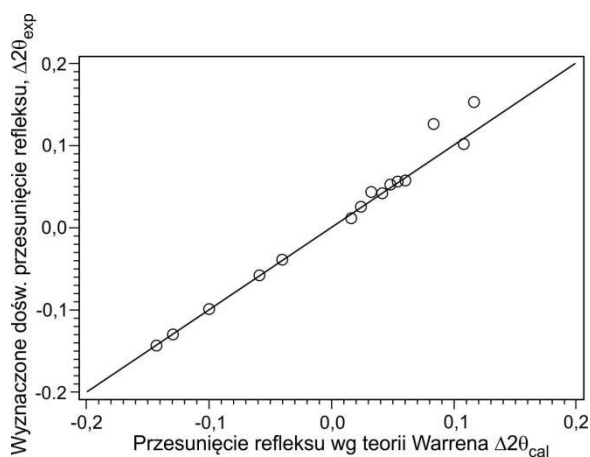
Rys. 2.5. Rozkład zawartości azotu w warstwie wierzchniej azotowanej stali austenitycznej w zależności od parametrów procesu azotowania, SIMS: 1 – $T_A = 475^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 2$ h, 2 – $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h; 3 – $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 4$ h [17]



Rys. 2.6. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej wraz z krzywą rozkładu stężenia azotu po azotowaniu w atmosferze 100% NH_3 , temperaturze $T_A = 475^\circ\text{C}$ i w czasie $t_A = 3$ h; strzałki pokazują koniec warstwy azotowanej; AFM i MFM [20]

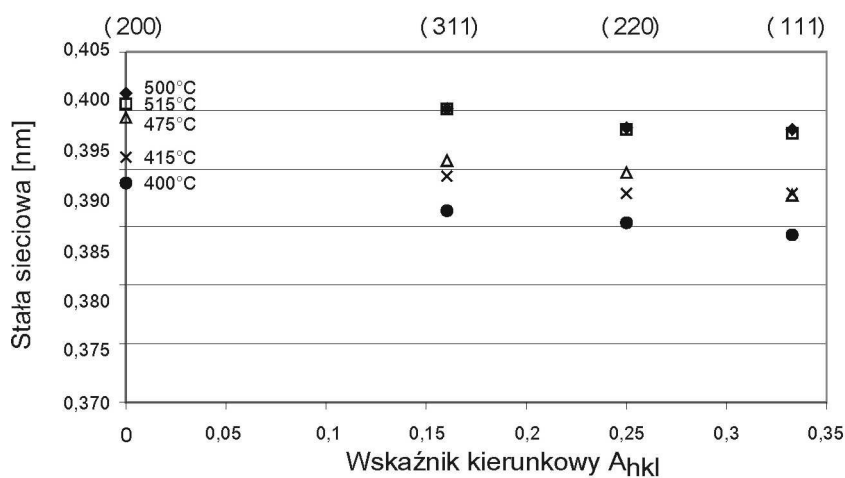
Cechą charakterystyczną fazy S_N otrzymanej podczas niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej jest znaczna, sięgająca nawet 11% rozbieżność wielkości stałej sieciowej mierzonej na podstawie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od różnych rodzin płaszczyzn krystalicznych [17, 84, 113, 158, 200, 216, 220, 221]. Obserwacja ta przez długi

czas leżała u podstaw hipotez o niskiej symetrii fazy S_N . Badania prowadzone przez Christiansena i Somersa [80] jednoznacznie wykazały, że faza S_N ma strukturę regularną o sieci płasko centrowanej A1. Badacze ci poparli również hipotezę Bławerta i wsp. [58] o dużym zdefektowaniu struktury krystalicznej fazy S_N , opisanym dużą gęstością błędów ułożenia. Wykazali oni, że wykorzystując teorię Warrena [214], można wyznaczyć taką gęstość błędów ułożenia, która pozwoli na zrekompensowanie obserwowanych przesunięć refleksów (rys. 2.7).



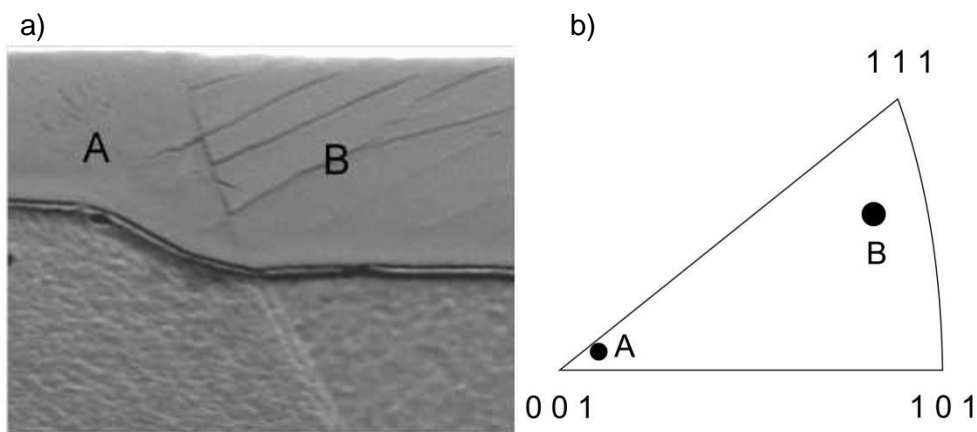
Rys. 2.7. Dopasowanie położenia refleksów fazy S_N z uwzględnieniem różnej gęstości błędów ułożenia [76]

Szczegółowe badania nad tym zagadnieniem wykazały, że wielkość stałej sieciowej mierzonej na podstawie refleksów od różnych rodzin płaszczyzn zależy od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} (rys. 2.8) w taki sam sposób jak moduł Younga. Pozwoliło to na wysunięcie hipotezy, że za różnice w wielkości stałej sieciowej odpowiada wysoki stan naprężeń w warstwie. Jednakże wg Ozturka i wsp. [169] dla zrekompensowania położenia refleksów wymagany byłby stan naprężeń na poziomie 10 GPa, a stężenie azotu obliczone na podstawie skorygowanej w ten sposób stałej sieciowej byłoby mniejsze niż wartości rzeczywiście mierzone.

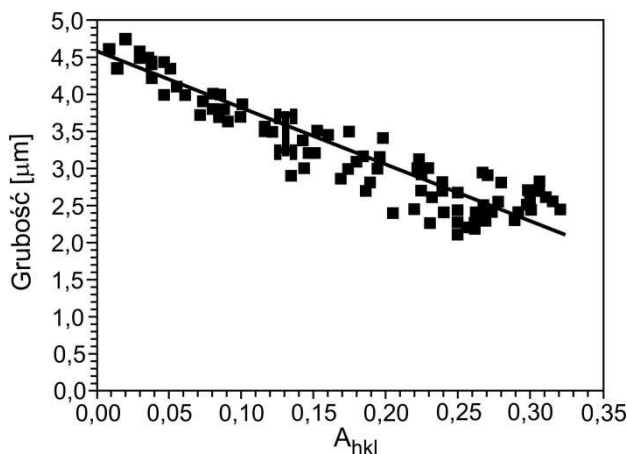


Rys. 2.8. Zależność stałej sieciowej fazy S_N od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} w warstwach azotowanych gazowo w różnej temperaturze; 100% NH_3 , $t_A = 2$ h; GXR, $K\alpha Cu$, $\nu = 3^\circ$ [17]

Z badań prowadzonych przez He i wsp. [115] wynika, że grubość warstwy również zależy od orientacji ziarna względem powierzchni azotowanej. Największą szybkość wzrostu odnotowano na ziarnach o kierunku krystalograficznym $\langle 100 \rangle$ prostopadłym do powierzchni azotowanej – rys. 2.9. Stwierdzili oni, że grubość warstwy zależy od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} w taki sam sposób jak stała sieciowa (rys. 2.10). Ponieważ szybkość dyfuzji azotu zależy od jego stężenia w fazie S_N , autorzy postawili hipotezę, że przyczyną nierównomiernej grubości warstwy jest różnica w zawartości azotu w poszczególnych ziarnach. Takie założenie tłumaczyłoby, zdaniem autorów, różnice w wielkości stałej sieciowej mierzonej na podstawie refleksów dyfrakcyjnych różnie zorientowanych ziaren. Brak jest natomiast wyjaśnienia, jaka mogłaby być przyczyna nierównomiernego nasycenia azotem warstwy wierzchniej.



Rys. 2.9a) Mikrostruktura warstwy azotowanej na ziarnach o różnej orientacji względem powierzchni azotowanej, SEM; b) orientacja ziaren pokazanych na rysunku a); EBSD [86]

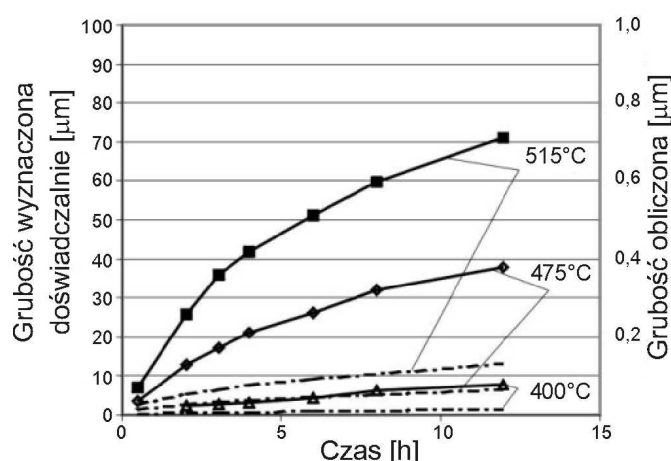


Rys. 2.10. Zależność grubości warstwy azotowanej uzyskanej na ziarnach o różnej orientacji względem powierzchni azotowanej od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} [115]

Nierównomierność wzrostu warstwy azotowanej potwierdziły również badania własne autorki prowadzone nad wpływem procesu wstępnego rozpylania na kształtowanie warstwy azotowanej podczas obróbki gazowej [13, 17]. Wykazano, że jedną z potencjalnych przyczyn zróżnicowanego wnikania azotu może być nierównomierne usunięcie warstewki tlenkowej podczas obróbki jonowej.

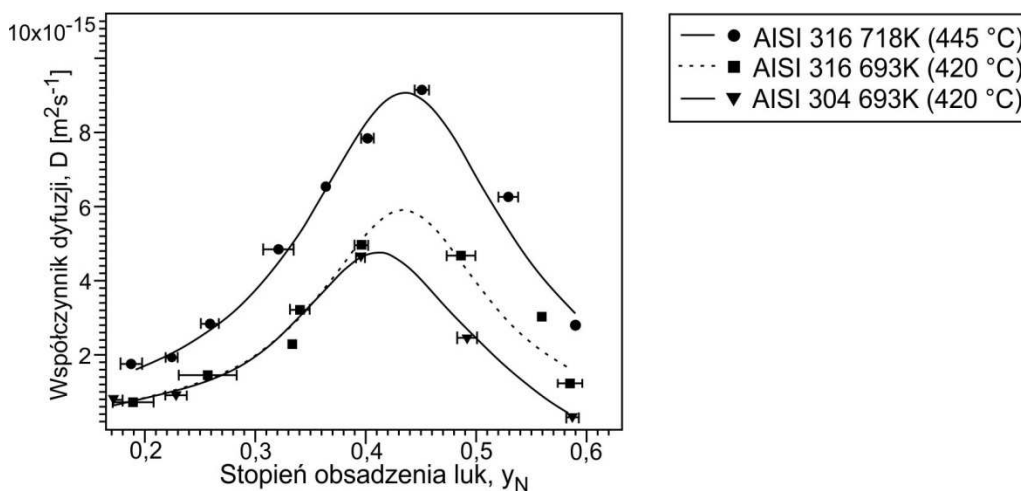
2.1.2. Kinetyka wzrostu warstw azotowanych niskotemperaturowo

Jedną z cech charakterystycznych warstw azotowanych zawierających fazę S_N jest kinetyka ich wzrostu. Szybkość wzrostu warstw nawet kilkadziesiąt razy przewyższa wartości wyznaczone na podstawie prawa Ficka, z uwzględnieniem współczynnika dyfuzji azotu w austenicie (rys. 2.11).

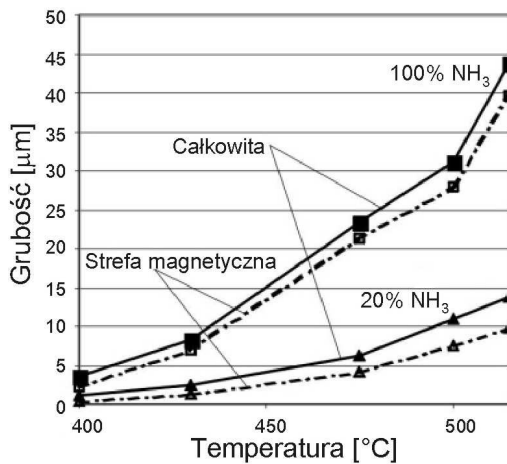


Rys. 2.11. Grubość WW azotowanej stali austenicznej w zależności od czasu azotowania w atmosferze 100% i w różnej temperaturze; porównanie wartości ustalonych doświadczalnie (linia ciągła) z obliczonymi na podstawie II prawa Ficka (linia przerywana); $D(T) = 0,9\exp(-20248/T)$ [20]

Z badań prowadzonych przez Maendla i wsp. [152, 153] oraz Christiansena i wsp. [77] wynika, że współczynnik dyfuzji azotu w fazie S_N zależy od zawartości azotu w tej fazie (rys. 2.12). Tłumaczy to charakterystyczny rozkład azotu w części warstwy o dużej zawartości azotu. Jak wynika z badań własnych [17, 20], obszar ten wzrasta znacznie szybciej niż leżący głębiej obszar niemagnetyczny o małej zawartości azotu (rys. 2.13).

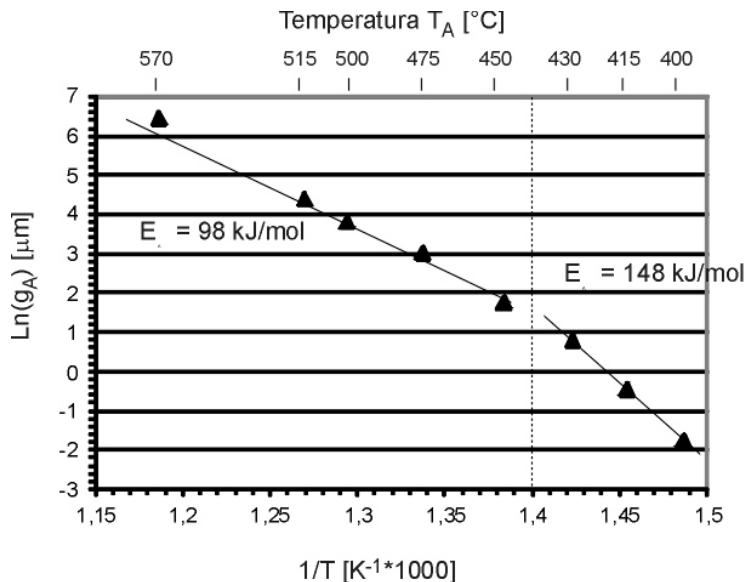


Rys. 2.12. Współczynnik dyfuzji azotu w WW azotowanej stali austenicznej w zależności od zawartości azotu w warstwie; wartości wyznaczone dla dwóch gatunków stali [79]



Rys. 2.13. Grubość całkowita WW azotowanej stali austenitycznej (linia ciągła) i strefy magnetycznej w zależności od temperatury procesu azotowania i zawartości NH_3 w atmosferze gazowej [20]

Podczas azotowania stali austenitycznej obserwuje się zmianę kinetyki wzrostu w temperaturze ok. 430°C . Warstwy utworzone powyżej tej temperatury wzrastają znacznie szybciej niż poniżej. Stwierdzono, że w tej temperaturze następuje zmiana energii aktywacji procesu dyfuzji (rys. 2.14). Temperatura $430\text{--}440^\circ\text{C}$ jest wskazywana jako ta, w której dochodzi do wydzielania azotków chromu z fazy S_N . Zmiana energii aktywacji procesu dyfuzji w tej temperaturze może być spowodowana zmianą mechanizmu dyfuzji. W efekcie zwiększenia udziału granic międzyfazowych przeważającym mechanizmem dyfuzji może być dyfuzja po granicach ziaren, znacznie szybsza niż dyfuzja objętościowa.



Rys. 2.14. Grubość WW azotowanej stali austenitycznej w funkcji temperatury azotowania; atmosfera azotująca $100\% \text{NH}_3$ (trójkąty) i $20\% \text{NH}_3$ (koła), $t_A = 5 \text{ h}$ [20]

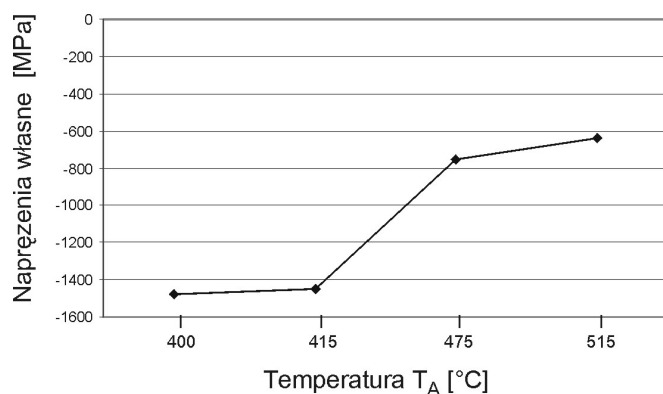
Jako jedną z podstawowych przyczyn znacznej szybkości dyfuzji azotu podczas azotowania niskotemperaturowego wskazuje się wysoki stan naprężeń towarzyszący temu procesowi [17, 79, 86].

2.1.3. Naprężenia w warstwach azotowanych niskotemperaturowo

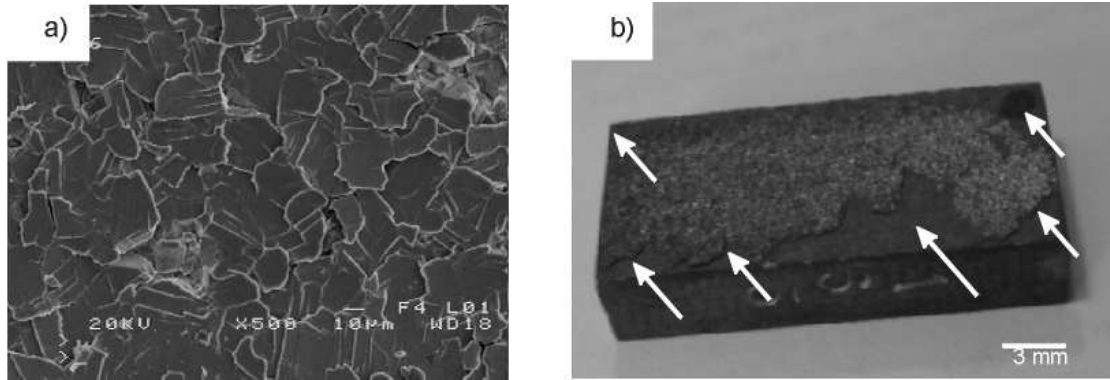
Wysoki stan naprężeń w warstwach azotowanych stali austenitycznej jest jednym z podstawowych zagadnień związanych z ich formowaniem. Uważa się, że przyczyną naprężeń własnych jest znaczne przesylenie austenitu azotem. Z badań prowadzonych *in situ* przez Siena i wsp. [188] wynika, że powstawaniu warstwy już w pierwszych sekundach procesu towarzyszą bardzo duże naprężenia ściskające – rzędu 2 GPa. Wielkość naprężeń własnych w warstwach szacowana metodą dyfrakcyjną jest na podobnym poziomie [17, 213, 218] – rys. 2.15, chociaż wg danych podawanych przez Christiansena i Somersa [75] są one na poziomie ok. 8 GPa. Niewątpliwie naprężenia towarzyszące powstawaniu warstw azotowanych w stali austenitycznej są bardzo wysokie i prowadzą do znacznych odkształceń oraz powstawania pęknięć – rys. 2.16. W skrajnych przypadkach mogą być przyczyną złuszczenia warstwy (rys. 2.16b). Jednakże należy rozważyć w tym zakresie dwa aspekty:

- a) jaka jest przyczyna tak dużych naprężeń podczas procesu azotowania;
- b) jakie czynniki decydują, że warstwa jest w stanie przetrzymać tak duże naprężenia własne.

Z badań mikroskopowych prowadzonych *in situ* przez Xu i wsp. [222] wynika, że odkształcenie warstwy i jej pęknięcie zachodzi już podczas procesu azotowania. Nie jest więc wynikiem naprężeń powstałych podczas chłodzenia austenitu nasyconego azotem. Stan naprężeń własnych powstały po procesie azotowania znacznie przekracza granicę plastyczności austenitu, co może budzić zastanowienie. Według badań własnych [17] przyczyną takiego stanu rzeczy nie jest proces przesylenia austenitu azotem, ale przemiana austenitu w fazę typu azotkowego w warunkach obróbki niskotemperaturowej. Znaczna różnica objętości obu faz jest przyczyną powstających naprężeń. Niska temperatura procesu powoduje zachodzenie przemiany w nanoobszarach, a powstające krystality są koherentne z osnową. Powstająca w temperaturze poniżej 430°C warstwa, ze względu na swoją nanostrukturalną budowę, jest w stanie przetrzymać znaczne naprężenia. Wzrost temperatury powoduje zwiększenie wielkości krystalitów i utratę koherencji [17]. Wysoki stan naprężeń wywołanych przemianą prowadzi do odkształceń plastycznych i pęknięć, a w konsekwencji do relaksacji naprężeń. Wielkość naprężeń własnych maleje (rys. 2.15).



Rys. 2.15. Naprężenia własne w WW azotowanej stali austenitycznej w zależności od temperatury azotowania; 100% NH_3 , $t_A = 2$ h [17]



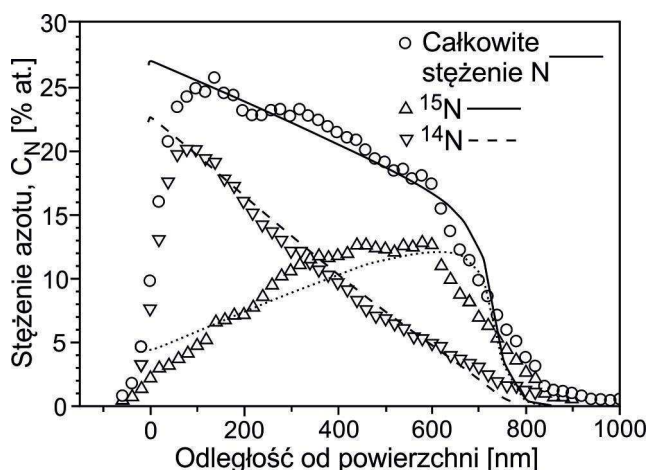
Rys. 2.16. Powierzchnia stali austenitycznej po azotowaniu gazowym w różnych warunkach: a) $T_A = 515^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h; SEM; b) $T_A = 570^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h; strzałki – obszary widoczne po złuszczeniu warstwy [17]

Z badań własnych [17] wynika, że stan naprężeń towarzyszących wbudowywaniu azotu w strukturę austenitu powoduje również zmianę orientacji krystalograficznej na ziarnach austenitu w obrębie warstwy azotowanej. Stwierdzono, że w efekcie azotowania może nastąpić odchylenie nawet do 7° w porównaniu z materiałem podłoża. Obserwacje te potwierdziły badania Riviere'a i wsp. [179] nad azotowaniem monokryształu stali austenitycznej. W swoich badaniach wykazali oni, że azotowanie stali austenitycznej powoduje skręcenie sieci fazy S_N względem osnowy austenitycznej o około 5° . Ponadto obserwowano znaczny wzrost skłonności do poligonizacji mikrostruktury.

2.1.4. Modelowanie procesu kształtowania warstw azotowanych stali austenitycznej

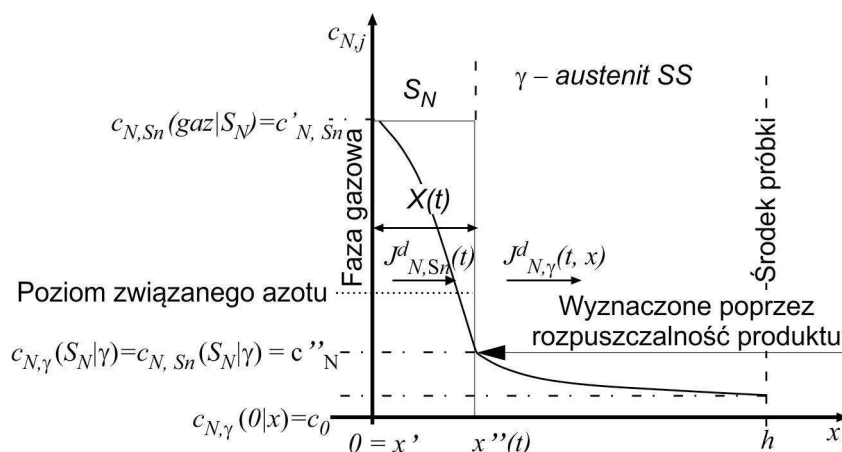
Rozkład azotu na przekroju poprzecznym warstwy wierzchniej azotowanej stali austenitycznej jest specyficzny i odbiega od typowego rozkładu azotu w warstwach wierzchnich azotowanej stali konstrukcyjnej. Próby opisania wzrostu warstw podejmowane są od kilkunastu lat. Jeden z pierwszych modeli zaproponowali Paracsandola i wsp. [173]. Oparli się oni na założeniu, że podczas azotowania stali austenitycznej zachodzi efekt „pułapkowania” atomów azotu przez atomy chromu. Klasyczny model „pułapkowania” zakłada, że kiedy wszystkie „pułapki” zostaną zajęte, następuje przyspieszenie dyfuzji. Autorzy zmodyfikowali ten model, gdyż zgodnie z ich badaniami [172] dyfuzja azotu następowała równomiernie przez całą warstwę, bez efektu zatrzymywania atomów azotu wokół atomów chromu. Przyjęli założenie, że atomy azotu mogą być termicznie uwolnione z „pułapek”. Przy takim założeniu uzyskali dobre dopasowanie krzywych teoretycznych do rzeczywistego rozkładu azotu na przekroju warstwy (rys. 2.17).

Kolejny model zaproponowali Brokman i Tuler [65]. Założyli oni, że w efekcie oddziaływania plazmy z powierzchnią dochodzi do tworzenia wakansów, które mogą dyfundować w głąb materiału w postaci kompleksu wakans-jon. Tego typu podejście było dalej rozwijane przez Praneviciusa i wsp. [175]. Zakładali oni, że szybkość wprowadzania atomów azotu jest większa od szybkości generowania defektów, co prowadzi do przesycań azotem. Modele te nie tłumaczą szybkiego wzrostu warstwy w warunkach azotowania gazowego.



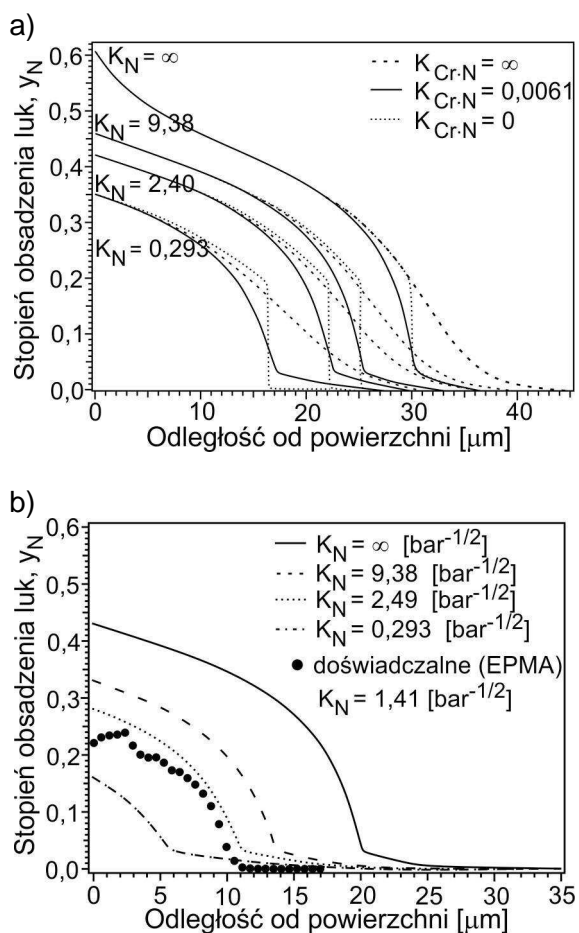
Rys. 2.17. Eksperymentalne i obliczone krzywe rozkładu azotu na przekroju warstwy azotowanej stali austenitycznej [173]

Model łączący teorię „pułapkowania” z dyfuzją opartą na prawach Ficka zaproponowali Christiansen i wsp. [73]. Założenia do ich modelu przedstawiono na rys. 2.18. W modelu tym przyjęto występowania efektu pułapkowania azotu przez atomy chromu oraz że współczynnik dyfuzji zależy od stężenia.



Rys. 2.18. Założenia do modelu Christiansena [73]

Na rysunku 2.19 pokazano obliczone krzywe rozkładu azotu dla różnych potencjałów azotujących (2.19a) i przy stałym stężeniu powierzchniowym, ale różnych stałych rozpuszczalności $k_{Cr,N}$ (2.19b).

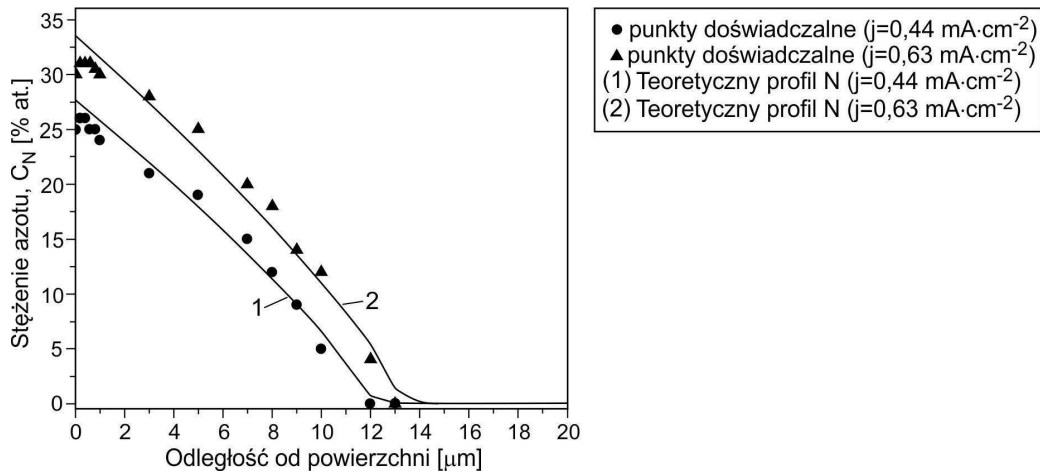


Rys.2.19. Krzywe rozkładu azotu na przekroju warstwy azotowanej obliczone wg modelu Christiansena i wsp. [73] przy założeniu: a) zmiennego stężenia azotu na powierzchni; b) stałego stężenia azotu na powierzchni, ale zmiennej stałej rozpuszczalności $k_{Cr,N}$

Model opisuje wzrost warstwy przy założeniu braku wydzieleni azotkowych. Zamiast nich zakłada się występowanie „pułapkowania” azotu. Zgodnie z ich hipotezą efekt ten jest odpowiedzialny za zwiększenie stężenia azotu. Przy założeniu częściowej rozpuszczalności azotku ($k_{Cr,N}$) obserwowany jest na krzywych rozkładu azotu gwałtowny spadek jego zawartości, po którym następuje łagodna zmiana stężenia. Zdaniem autorów ten spadek jest efektem dążności atomów Cr do posiadania w swoim sąsiedztwie przynajmniej jednego atomu azotu.

Naprężenia towarzyszące przemianom austenitu w fazę S_N wskazywane są jako jedna z przyczyn znacznej szybkości wzrostu warstwy. Dlatego prowadzonych jest szereg prac nad uwzględnieniem stanu naprężeń w modelowaniu procesu formowania warstwy w warunkach obróbki niskotemperaturowej [73, 83, 110, 170].

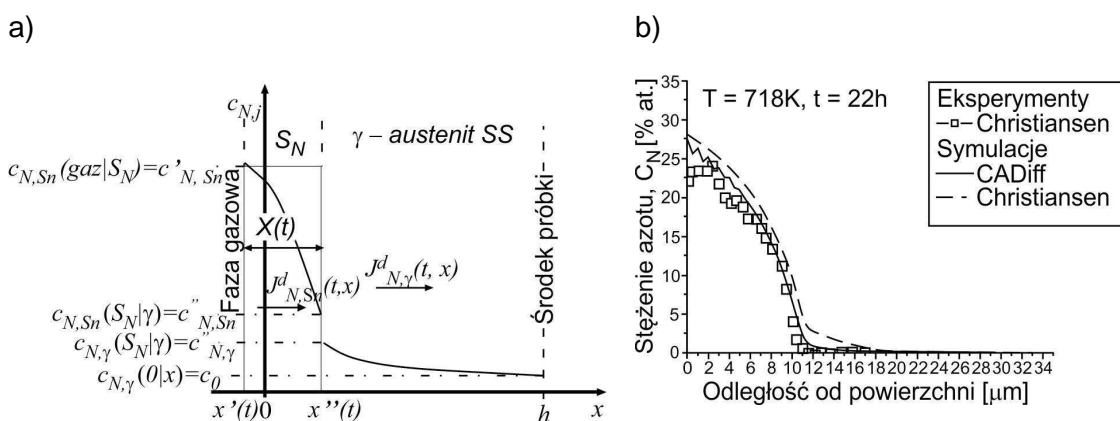
Jeden z takich modeli zaproponowali Galdikasa i wsp. [110]. Zakłada on, że gradient stężenia występujący podczas azotowania jest siłą napędową transportu azotu w warstwie wierzchniej stali austenitycznej. Wykorzystując prezentowany model, uzyskali oni bardzo dobre dopasowanie krzywych teoretycznych do danych doświadczalnych (rys. 2.20.)



Rys. 2.20. Zmiana stężenia azotu na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej stali austenitycznej; wartości obliczone teoretycznie i zmierzone na warstwach uzyskanych po azotowaniu jonowym przy dwóch różnych gęstościach prądowych [110]

Inny model wzrostu warstwy azotowanej został zaproponowany w badaniach własnych [44]. Zastosowano w nim metodę dwuprędkości (Darkena) do modelowania (symulowania) złożonych procesów dyfuzyjnych w układach wieloskładnikowych z uwzględnieniem naprężeń (zmiany objętości) – CADiff. Model opiera się na prawie zachowania ciągłości objętości oraz równaniu Nernsta–Plancka na strumień. Założenia modelu przedstawiono na rys. 2.21a. Otrzymano bardzo dobre dopasowanie wyników do danych doświadczalnych (rys. 2.21b).

Bardzo dobra zgodność modeli uwzględniających stan naprężeń w procesie wzrostu warstwy azotowanej z danymi doświadczalnymi wskazuje, że jest to jeden z podstawowych kierunków w badaniach nad modelowaniem wzrostu warstw zbudowanych z fazy S_N .

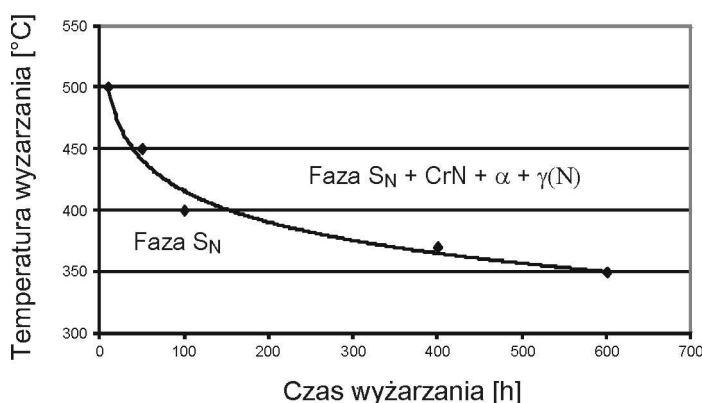


Rys. 2.21a. Założenia do modelu z badań własnych metodą CADiff; b) porównanie dopasowań danych obliczonych wg modelu [44] i [73] do danych eksperymentalnych [73]

2.1.5. Właściwości azotowanej niskotemperaturowo stali austenitycznej

Z aplikacyjnego punktu widzenia właściwości warstw azotowanych są najważniejsze. Dlatego ich charakterystyka jest najszerzej badanym zagadnieniem. Podstawową trudność

w korelacji parametrów obróbki z właściwościami warstw sprawia proces azotowania plazmowego. Właściwości warstwy, zwłaszcza odporność korozyjna, zależą od mikrostruktury warstwy, a szczególnie od obecności wydzieliń azotkowych. Stabilność temperaturowa fazy S_N zależy od kombinacji czasu i temperatury (rys. 2.22), dlatego bardzo ważnym parametrem procesu jest temperatura. Niestety, w procesach opartych na plazmie możliwości oceny rzeczywistej temperatury powierzchni podczas azotowania są ograniczone.



Rys. 2.22. Stabilność fazy S_N w zależności od temperatury i czasu wyżarzania [143]

Ponadto w warunkach stosowania wyładowania jarzeniowego efekty krawędziowe związane z nierównomiernym rozkładem gęstości plazmy wokół naroży prowadzą do nierównomiernego rozkładu temperatury na powierzchni elementu. Rośnie więc ryzyko lokalnego przegrzania powierzchni i pojawienia się wydzieliń azotkowych. Dlatego nie można podać uniwersalnych zakresów temperatury obróbki, gdyż w dużej mierze zależą one od specyfiki stosowanej obróbki powierzchniowej.

Niezależnie od temperatury obróbki i mikrostruktury warstwy w efekcie azotowania następuje znaczące, nawet pięciokrotne podwyższenie twardości powierzchniowej stali [17, 75, 101]. Temperatura i związane z tym wydzielanie azotków wywierają mniejszy wpływ na twardość warstw. Znacznie wyraźniejszy jest wpływ atmosfery obróbkowej, gdyż jest on odpowiedzialny za zawartość azotu w fazie S_N . Twardość fazy jest ściśle skorelowana z zawartością azotu [17, 75, 113].

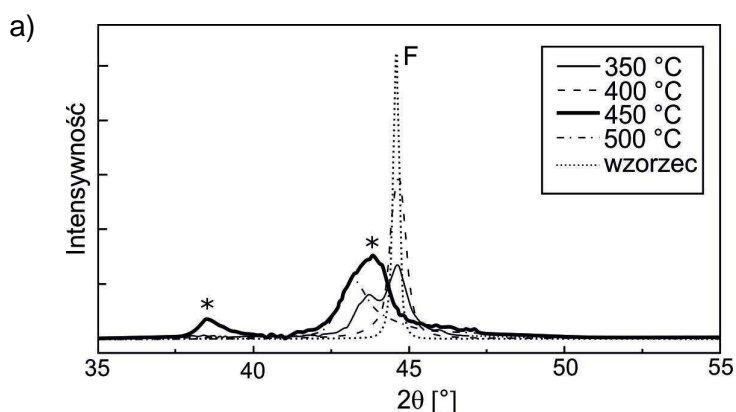
Azotowanie niskotemperaturowe zwiększa również odporność na zużycie przez tarcie nawet o trzy rzędy wielkości w porównaniu ze stałą nieobrobioną [17, 29, 30]. Szybkość zużycia, podobnie jak twardość, wykazuje małą wrażliwość na temperaturę obróbki, chociaż obserwuje się przyspieszone zużycie w warstwach zbudowanych tylko z azotków.

Najistotniejszą charakterystyką użytkową z punktu widzenia aplikacyjnego jest oczywiście odporność korozyjna. Warstwy zbudowane tylko z fazy S_N wykazują odporność porównywalną z materiałem podłoża, a czasami nawet lepszą [26, 195, 213, 226, 228]. Ewidentnie wykazano, że wydzielania azotkowe obniżają odporność korozyjną.

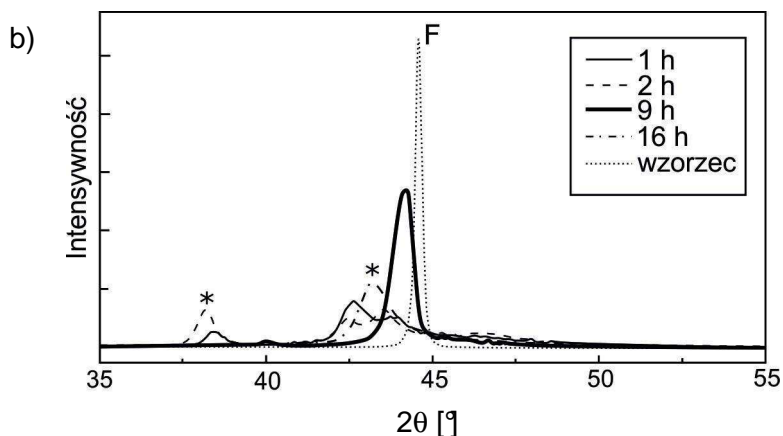
2.2. Azotowanie stali ferrytycznej

2.2.1. Mikrostruktura i budowa fazowa warstw azotowanych stali chromowej ferrytycznej i martenzytycznej

Proces niskotemperaturowego azotowania stali ferrytycznej lub martenzytycznej prowadzi do wytworzenia warstw azotowanych o wysokiej twardości i odporności korozyjnej zbliżonej do osnowy, podobnie jak to ma miejsce podczas azotowania stali austenitycznej. Warstwy wytworzone w takich warunkach zbudowane są z tzw. „poszerzonego ferrytu” (ang. *expanded ferrite*), nazywanego również „poszerzonym martenzytem” (ang. *expanded martensite*). O ile mechanizmowi tworzenia fazy S_N w azotowej stali austenitycznej poświęcono wiele publikacji, o tyle zagadnienie konstytuowania warstw na chromowej stali ferrytycznej lub martenzytycznej jest bardzo słabo udokumentowane. Z badań Kima i wsp. [129] prowadzonych w zakresie temperatury 350–500°C wynika, że w efekcie azotowania w warstwie pojawia się faza, która na dyfraktogramach widoczna jest w postaci bardzo niskiego i szerokiego refleksu przesuniętego, w porównaniu z położeniem refleksu od fazy ferrytycznej, w kierunku mniejszych kątów. Sugeruje to otrzymanie ferrytu o zwiększonej stałej sieciowej w efekcie wbudowania azotu, podobnie jak to ma miejsce przy azotowaniu stali austenitycznej. Przesunięcie refleksu jest jednak znacznie mniejsze (rys. 2.23). Z badań prowadzonych przez Manovą i wsp. [156] nad azotowaniem stali ferrytycznych i martenzytycznych wynika, że przesunięcie to zależy od temperatury procesu oraz składu azotowanej stali. Stwierdzili oni, że w zakresie temperatury azotowania 380–420°C poszerzenie komórki obliczone na podstawie refleksu od rodziny płaszczyzn (110) zmienia się w zakresie 1–3,5%, a obliczone na podstawie refleksu od rodziny płaszczyzn (200) – w zakresie 0,25–3%. Obserwuje się więc, podobnie jak w przypadku azotowanej stali austenitycznej, pewną anizotropię poszerzenia komórki [98].

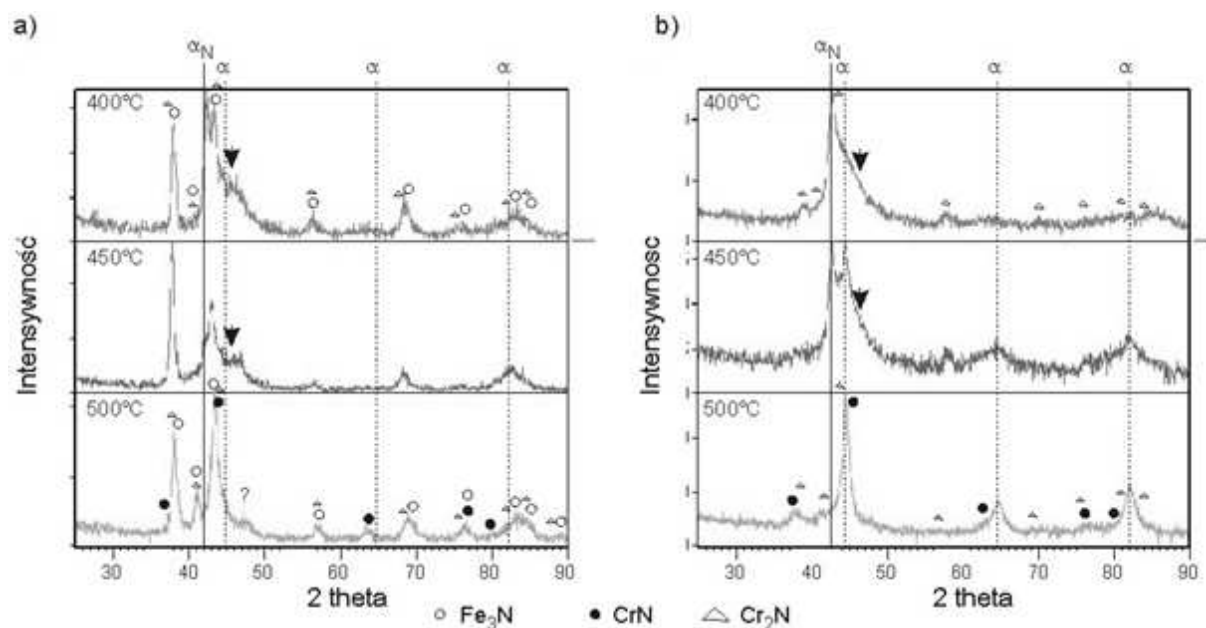


Rys. 2.23a. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali martenzytycznej po obróbce w różnej temperaturze; XRD, $K\alpha Cu$ [129]



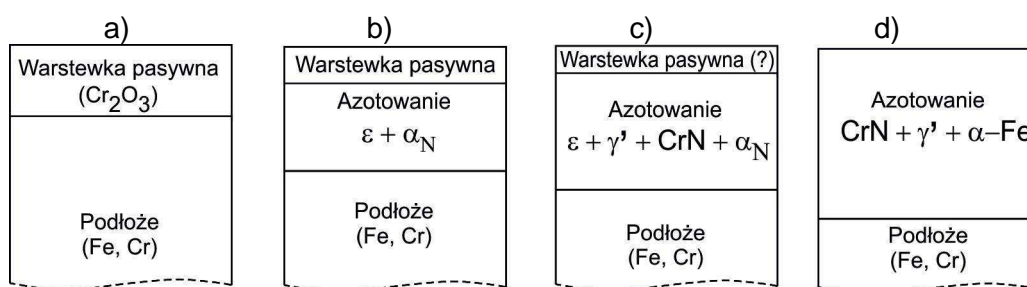
Rys. 2.23b. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali martenzytycznej po obróbce w różnym czasie; XRD, $K\alpha Cu$ [129]

Kim [129] wprowadził pojęcie „poszerzonego martenzytu” przez analogię do tworzącej się w austenitycznej stali fazy „poszerzonego austenitu”. Równocześnie zaznacza jednak, że pojęcie to może wydawać się mało adekwatne, gdyż martenzyt jest tak naprawdę poszerzonym ferrytem. Dlatego też wielu autorów stosuje termin „poszerzony ferryt” [66], uważając go za bardziej zgodny ze stanem rzeczywistym. Jednakże należy zwrócić uwagę na fakt, że faza tworząca się podczas niskotemperaturowego azotowania stali ferrytycznej lub martenzytycznej nie wykazuje podobieństwa do „poszerzonego austenitu”. Struktura typu A1, jaką przypisuje się „poszerzonemu austenitowi”, została w oczywisty sposób potwierdzona przez badania dyfrakcyjne, gdzie na dyfraktogramach identyfikowano serie refleksów przesuniętych w kierunku mniejszych kątów 2θ w porównaniu z położeniem refleksów austenitu. Na dyfraktogramach azotowanej stali ferrytycznej lub martenzytycznej refleksy, które można przypisać fazie „poszerzonego ferrytu” są zlokalizowane tylko w okolicy refleksów od ferrytu pochodzących od rodziny płaszczyzn (110). Na rysunku 2.24 przedstawiono dyfraktogramy warstw azotowanych gazowo stali ferrytycznej X10Cr13 [21]. Oprócz refleksu przesuniętego w lewo w odniesieniu do refleksu ferrytu przypisywanego fazie „poszerzonego ferrytu” można zaobserwować obecność plateau, znajdującego się po prawej stronie refleksu od ferrytu (na rysunku zaznaczone strzałką). Zachowuje się ono analogicznie jak refleks od „poszerzonego ferrytu”, tzn. zanika ze wzrostem temperatury azotowania. Nie obserwuje się natomiast żadnych innych refleksów, które można by przypisać tej fazie i które potwierdziłyby strukturę A2 właściwą dla ferrytu. Pojawianie się takiego plateau obserwowali również inni badacze [142]. Jego obecność może wskazywać na niską symetrię tworzącej się fazy, co świadczyłoby raczej o jej podobieństwie do martenzytu. Z badań Manovej i wsp. [155] wynika, że struktura stali – ferrytyczna czy martenzytyczna – nie wpływa w istotny sposób na mikrostrukturę otrzymywanych warstw azotowanych.



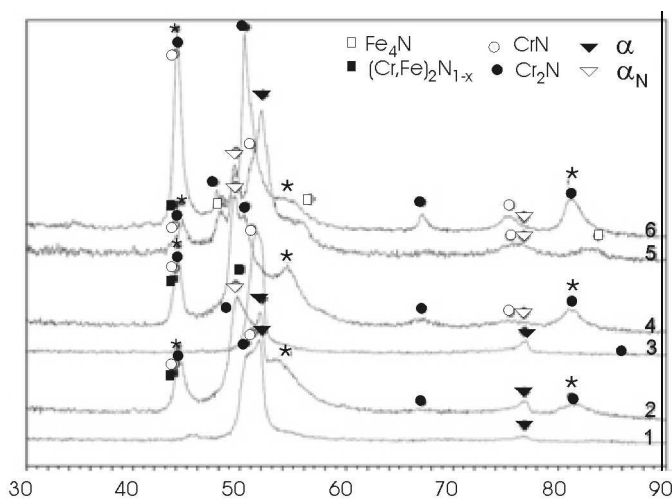
Rys. 2.24. Dyfraktogramy WW azotowanej stali ferrytycznej X10Cr13 po obróbce w atmosferze: a) 20% $\text{NH}_3 + \text{N}_2$; b) 20% $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ w czasie $T_A = 5$ h; XRD, $\text{K}\alpha\text{Cu}$ [21]

Warstwy azotowane uzyskane w efekcie niskotemperaturowej obróbki stali ferrytycznej lub martenzytycznej charakteryzuje również znacznie większa skłonność do tworzenia wydzielań azotkowyc, niż w przypadku azotowania stali austenitycznej. W warstwach na stali ferrytycznej obserwuje się pojawianie azotków już w znacznie niższej temperaturze niż w warstwach na stali austenitycznej. Kim [129] obserwował pojawianie się refleksu od azotku chromu CrN już w temperaturze 350°C (rys. 2.23), choć budzi to duże zastrzeżenia, jako że refleks ten zanikał w wyższej temperaturze obróbki. Podobne refleksy rejestrowali Li i Bell [142] w warstwach azotowanych w temperaturze 420°C. Przypisali je obecności azotku żelaza ϵ . Ponadto stwierdzili oni obecność azotku Fe_4N także podczas azotowania w temperaturze < 460°C, choć obecność tych refleksów jest bardzo słabo zaznaczona. Wyższa temperatura obróbki powodowała uprzywilejowane wydzielanie azotku chromu CrN i azotku żelaza Fe_4N , azotek ϵ był identyfikowany tylko w śladowych ilościach. Zaproponowali oni tworzenie trzech typów mikrostruktur warstw azotowanych stali ferrytycznej w zależności od temperatury obróbki (rys. 2.25).



Rys. 2.25. Schemat warstw azotowanych stali martenzytycznej 410 tworzących się podczas plazmowego azotowania niskotemperaturowego: a) stal bez obróbki; b) $T_A = 420^\circ\text{C}$; c) $T_A = 460^\circ\text{C}$; d) $T_A = 500^\circ\text{C}$ [142]

Większą łatwość wydzielenia azotków chromu i żelaza w azotowanej stali ferrytycznej potwierdziły również badania własne (rys. 2.24 i 2.26). Jednocześnie stwierdzono istotny wpływ atmosfery azotującej na skład fazowy warstw azotowanych. Azotowanie gazowe w atmosferze amoniaku rozcieńczonego wodorem w temperaturze 400°C prowadziło do powstawania warstw zbudowanych głównie z „poszerzonego ferrytu”. Stwierdzano tylko obecność śladowych ilości azotków, prawdopodobnie typu $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$ (rys. 2.24b i rys. 2.26 – linia 1). Wzrost temperatury intensyfikował proces wydzielenia tego typu azotków, a w temperaturze 500°C w atmosferze bogatszej w amoniak (rys. 2.26 – linia 5) można było również zidentyfikować niewielkie ilości azotku żelaza Fe_4N . Znamienne jest również, że w warstwach azotowanych w temperaturze 500°C nie obserwuje się obecności „poszerzonego ferrytu”. W jego miejsce pojawia się wyraźny, choć o znacznej szerokości połówkowej refleks od ferrytu. Badania mikrostrukturalne na przekrojach poprzecznych potwierdziły obecność grubej warstwy azotowanej, co wskazuje, że refleks ten pochodzi z obszaru warstwy. Można wnioskować, że wydzielenie azotków odbywa się kosztem azotu wbudowanego w „poszerzony ferryt”, prowadząc do wytworzenia ferrytu.



Rys. 2.26. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali ferrytycznej X10Cr13 po obróbce w atmosferze 100% NH_3 (linie 2, 4 i 6) i 50% $\text{NH}_3 + \text{NH}_3$ (linie 1, 3 i 5) w czasie $t_A = 3$ h; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$ [48]

Zastosowanie atmosfery o wysokim potencjale azotowym prowadziło do wydzielenia znacznych ilości azotków już w temperaturze 400°C (rys. 2.24a i linia 2 rys. 2.26). Na dyfraktogramach obserwowano pojawienie się podobnych refleksów do tych, które identyfikowali Li i Bell [142] w temperaturze 420°C. Jednak że ich położenie w przybliżeniu odpowiada zarówno azotkowi żelaza ϵ , azotkowi chromu Cr_2N , jak i azotkowi $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}_{1-x}$. Wydaje się, że ze względu na niską temperaturę obróbki, tworzenie tego ostatniego azotku jest znacznie bardziej uzasadnione. W temperaturze 450°C pojawia się również refleks od azotku CrN . Jego intensywność rośnie z temperaturą oraz ze wzrostem zawartości amoniaku w atmosferze. W temperaturze 500°C w atmosferze 100% amoniaku można również stwierdzić obecność azotku żelaza Fe_4N . Należy zwrócić uwagę, że przy ograniczeniu ilości wodoru w atmosferze azotującej (zastąpieniu go azotem) już przy nawet bardzo małej zawartości amoniaku

(rys. 2.24a) azotki również pojawiają się w temperaturze 400°C w znacznie większej ilości niż w warstwach uzyskanych w temperaturze 500°C w atmosferze o zawartości 50% amoniaku w mieszaninie ze zdysocjowanym amoniakiem (rys. 2.26 – linia 5). W warstwach otrzymanych w temperaturze 500°C w atmosferze o wysokim potencjale azotowym ciągle obecny jest „poszerzony ferryt”, ale o zmniejszonej stałej sieciowej. Wynika to najprawdopodobniej z wysokiego potencjału azotowego atmosfery azotującej, wystarczającego do tworzenia się azotków. Ich wzrost w mniejszym tylko stopniu odbywa się kosztem azotu z „poszerzonego ferrytu”.

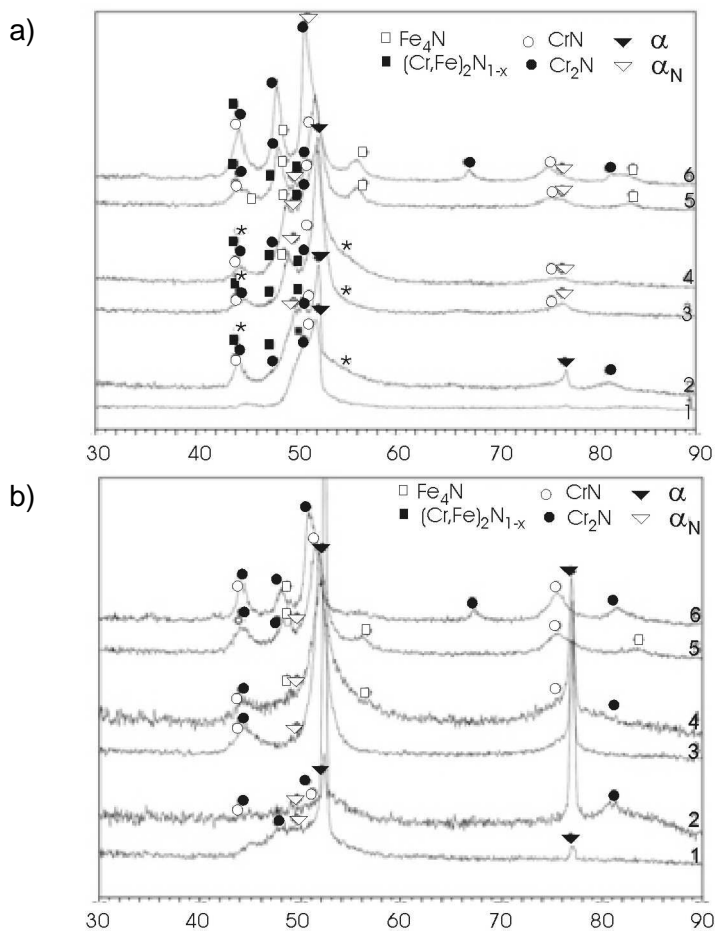
Dobór warunków azotowania musi więc uwzględniać indywidualną skłonność danego gatunku stali do wydzielania azotków, które mogą prowadzić do pogorszenia odporności korozyjnej warstw. W przypadku stali martenzytycznej azotowanie powinno być prowadzone po obróbce cieplnej. Temperatura obróbki powierzchniowej powinna umożliwić zachowanie właściwości mechanicznych tej stali. Dlatego w przypadku stali martenzytycznej zakres temperatury 350–380°C wskazuje się często jako optymalny do tego typu obróbki [66].

2.2.2 Wpływ zawartości chromu na skład fazowy warstw

W literaturze brak jednoznacznych danych dotyczących wpływu chromu na wydzielanie się azotków w przypadku procesu azotowania plazmowego. Niektórzy badacze obserwują pojawianie się azotków żelaza γ i ϵ oraz azotku chromu CrN w stali o zawartości 13%mas. Cr w temperaturze 400°C [90, 129]. Brühl i wsp. [66] w stali o zawartości 13%mas. Cr azotowanej w 360°C nie wykazali obecności wydzieleni azotkowych, podczas gdy Corengia i wsp. [82] również w stali o zawartości 13%mas. Cr azotowanej w 350°C stwierdzili obecność azotku Fe_4N . Alves i wsp. [8] badali azotowanie stali zawierającej 5, 10 i 15%mas. Cr, ale tylko w temperaturze 500°C. Stwierdzili, że wzrost zawartości chromu sprzyja zwiększeniu ilości drobnodispersyjnych wydzieleni CrN w miejsce azotków żelaza ϵ i γ . Badania własne wykazały [37, 48], że stabilność „poszerzonego ferrytu” zależy również od zawartości chromu. Na rysunku 2.27 przedstawiono dyfraktogramy warstw azotowanych gazowo wytworzonych na chromowej stali ferrytycznej o zawartości 17 i 24%mas. Cr. Porównując przedstawione dyfraktogramy z tymi uzyskanymi dla stali o zawartości 13%mas. Cr (rys. 2.26), można zaobserwować, że wzrost zawartości chromu obniża temperaturę tworzenia azotków chromu oraz stabilizuje występowanie „poszerzonego ferrytu” w wyższej temperaturze. W stali o zawartości 17%mas. Cr refleksy od azotków chromu pojawiają się w warstwach wierzchnich stali azotowanej w atmosferze 50% NH_3 w temperaturze 450°C, a w stali o zawartości 24%mas. Cr już w 400°C. Należy również podkreślić, że w tych warstwach identyfikowane są przede wszystkim azotki chromu CrN. Wzrost temperatury powoduje wydzielanie azotków żelaza Fe_4N , również w temperaturze niższej niż to miało miejsce w stali o mniejszej zawartości chromu.

Na dyfraktogramach warstw azotowanych stali ferrytycznej stwierdzono również obecność refleksów, których nie udało się jednoznacznie dopasować do faz azotkowych (rys. 2.26 i 2.27 – zaznaczone gwiazdką). Jedną z hipotez badawczych jest założenie, że należą one do fazy S_N tworzącej się w tych warunkach azotowania przy dużej podaży azotu.

Obecność fazy S_N w azotowanej stali martenzytycznej identyfikowali także inni badacze [66]. Z badań własnych prowadzonych na stalach o różnej zawartości chromu wynika, że refleks dyfrakcyjny od hipotetycznej fazy S_N obserwowany jest tylko w warunkach azotowania w 100% amoniaku oraz jest on słabszy w stali o wyższej zawartości chromu. Obserwacja ta potwierdzałaby hipotezę dotyczącą powstawania fazy S_N w stali ferrytycznej, przedstawioną przez Christiansena i Somersa [75]. Zgodnie z nią wysoki potencjał azotowy obniża temperaturę przemiany ferryt-austenit, dlatego możliwe jest jej zajście podczas azotowania. Prowadzi to do utworzenia fazy S_N w warunkach obróbki. Duża zawartość chromu, który stabilizuje ferryt, niwelowałaby wpływ azotu na przemianę $\alpha \rightarrow \gamma$.



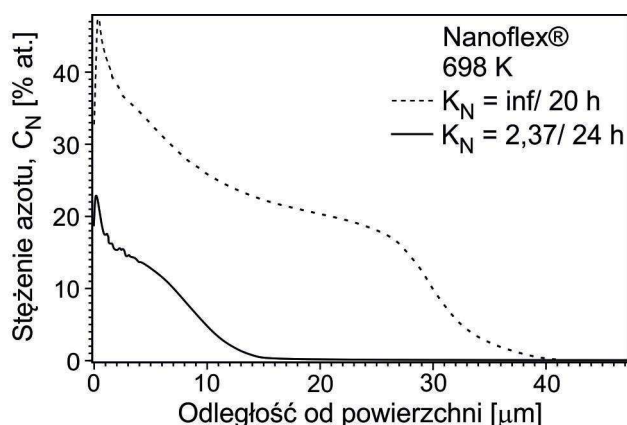
Rys. 2.27. Dyfraktogramy warstw wierzchnich azotowanej stali ferrytycznej: a) X10Cr17; b) H24JS po obróbce w atmosferze 100% NH_3 (linie 2, 4 i 6) i 50% $NH_3 + NH_{3zdys}$ (linie 1, 3 i 5) w czasie $t_A = 3$ h; XRD, $K\alpha Co$ [48]

2.2.3. Mikrostruktura i skład fazowy warstwy wierzchniej azotowanej stali utwardzanej wydzieleniowo

Chromowo-niklowa stal utwardzana wydzieleniowo należy do grupy stali ferrytycznych odpornych na korozję, jednak ze względu na swoją specyfikę, wymaga osobnej dyskusji. Stal tego typu w celu zapewnienia oczekiwanych właściwości mechanicznych musi być poddana obróbce cieplnej polegającej na przesycaaniu oraz starzeniu. Zarówno temperatura,

jak i czas obróbki decydują o jej właściwościach eksploatacyjnych, takich jak właściwości mechaniczne i korozyjne. W zależności od gatunku stali proces starzenia może być prowadzony w zakresie temperatury 400–760°C, co pokrywa się z zakresem temperatury azotowania. Obróbka powierzchniowa może więc wpływać na przebieg procesów wydzieleniowych zarówno w rdzeniu, jak i w warstwie azotowanej, a tym samym kształtować właściwości użytkowe tej stali. Drugim ważnym z punktu widzenia procesu azotowania czynnikiem jest fakt, iż stal ta zawiera w swoim składzie chemicznym oprócz chromu również znaczące ilości niklu. Nikiel jest pierwiastkiem stabilizującym austenit. Jego obecność, w połączeniu ze znaczną ilością azotu wprowadzanego do warstwy wierzchniej podczas obróbki, może obniżyć temperaturę przemiany w austenit, a tym samym wpływać na przemiany fazowe w warstwie azotowanej.

Równoczesną obróbkę cieplną i azotowanie prowadzili Frandsen i wsp. [104]. Stosowali oni azotowanie gazowe dwóch komercyjnie dostępnych stali utwardzanych wydzieleniowo (Nanoflex i Corrax) o zawartości 12%mas. Cr i 9%mas. Ni. Wykazali możliwość jednoczesnego skutecznego przeprowadzenia obu tych zabiegów. Badania prowadzono w atmosferze o różnym potencjale azotowym i w zakresie temperatury 406–450°C. Skład fazowy otrzymanych warstw azotowanych zależał od obu parametrów temperatury i potencjału azotowego atmosfery. Stwierdzono, że azotowanie stali utwardzanej wydzieleniowo w atmosferze o wysokim potencjale azotowym sprzyja tworzeniu w warstwie azotowanej również fazy S_N , której obecność wykazano obok „poszerzonego ferrytu”. Według autorów istnieje pewna minimalna wartość potencjału azotowego, poniżej którego faza S_N się nie tworzy. Jej obecność jest tłumaczona obniżeniem temperatury przemiany ferryt-austenit w obecności dużej zawartości azotu – stabilizatora austenitu. Efekt ten jest wzmacniany obecnością niklu w tych gatunkach stali. Autorzy twierdzą, że do tworzenia fazy S_N dochodzi przede wszystkim w podpowierzchniowym obszarze warstwy, gdzie obserwowano gwałtowny wzrost zawartości azotu (rys. 2.28).

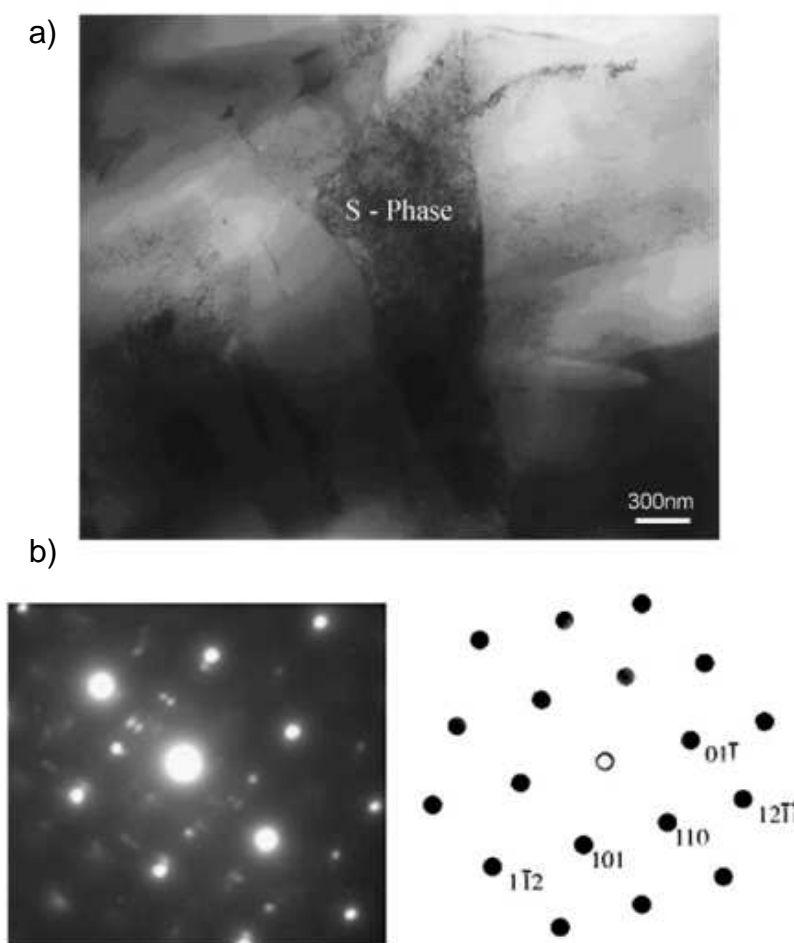


Rys. 2.28. Rozkład zawartości azotu w warstwie azotowanej stali Nanoflex® azotowanej gazowo w atmosferze amoniaku o różnym potencjale azotowym K_N , w temperaturze 425°C; GDOES [104]

Tłumaczone to jest lokalną kinetyką transportu azotu. Ilość azotu zgromadzonego w obszarze powierzchniowym jest wypadkową strumienia azotu z atmosfery azotującej i strumienia azotu odprowadzanego w głąb materiału azotowanego. Ten pierwszy jest wprost proporcjonalny do

zawartości azotu będącej efektem dysocjacji amoniaku w warunkach metastabilnej równowagi, ten drugi natomiast maleje w przybliżeniu parabolicznie w czasie w wyniku dyfuzji azotu do warstwy wierzchniej. W efekcie stężenie powierzchniowe azotu wzrasta. Gdy przekroczy ono granicę rozpuszczalności azotu w „poszerzonym ferrycie”, zaistnieją warunki do powstania fazy S_N . Sprzyja temu obecność w materiale podłoża austenitu szczątkowego, co często ma miejsce w chromowo-niklowej stali utwardzanej wydzieleniowo.

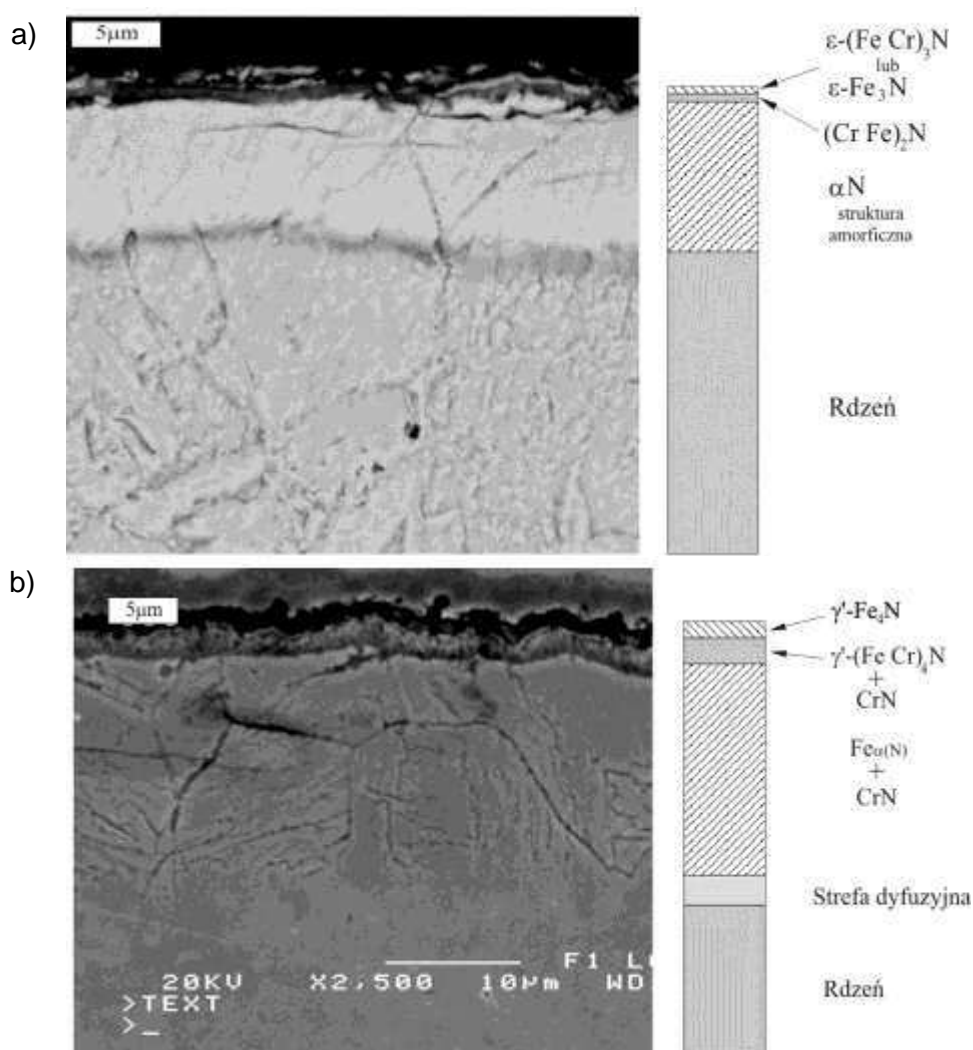
Pierwszy raz obecność fazy S_N w azotowanej ferrytycznej stali utwardzanej wydzieleniowo stwierdzili Leyland i wsp. [141], sugerując również jej tworzenie w obszarze podpowierzchniowym. Pojawianie się tej fazy potwierdzili także inni badacze [66, 93]. Szczegółowe badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej, prowadzone przez Donga i wsp. [93], potwierdziły współobecność „poszerzonego ferrytu” i fazy S_N w warstwie azotowanej plazmowo stali 17-4PH w temperaturze poniżej 420°C. Nie stwierdzili oni jednak strefowej budowy warstwy. Obecność fazy S_N ściśle skorelowali z wydzieleniami austenitu szczątkowego występującego w materiale podłoża (rys. 2.29). Autorzy zastrzegają się jednak, że obserwowane różnice w morfologii warstw mogą być efektem stosowania różnych technik azotowania. Wzrost temperatury azotowania powyżej 420°C powodował wydzielanie się azotków żelaza γ' i azotków chromu CrN.



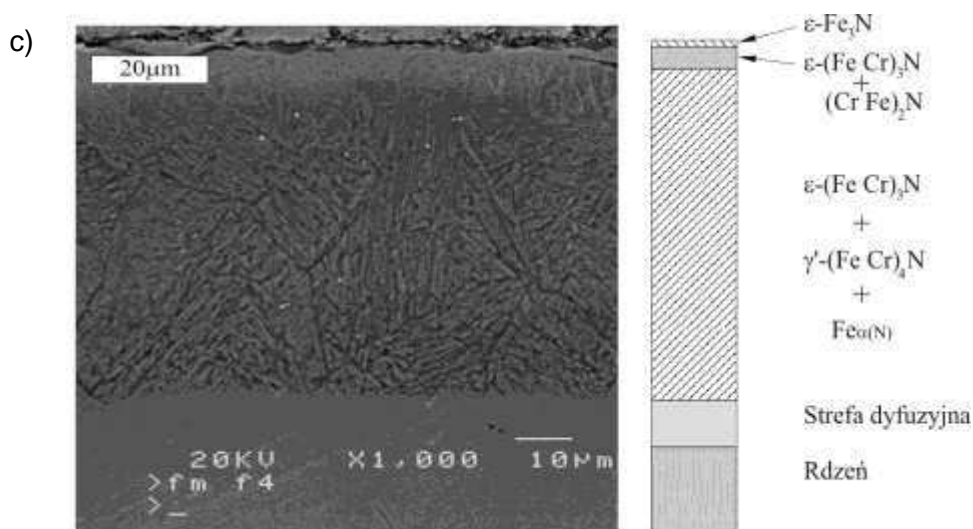
Rys. 2.29a). Mikrostruktura warstwy azotowanej stali utwardzanej wydzieleniowo 17-4PH BF TEM; b) dyfrakcja elektronowa z tego obszaru [93]

Obecność fazy S_N w warstwach azotowanych stali martenzytycznej chromowo-niklowej (CA-6NM) po obróbce plazmowej stwierdzili również Allenstein i wsp. [7]. Zaskakujące jest, iż w prowadzonych przez nich badaniach z użyciem dwóch atmosfer o bardzo zróżnicowanej zawartości azotu i wodoru ($5\%N_2 + 95\% H_2$ i $90\% N_2 + 10\% H_2$) obecność fazy S_N stwierdzono w warstwach uzyskanych w atmosferze o mniejszej zawartości azotu. Pozostaje to w sprzeczności z teorią Frandsena i wsp. [104], którzy wysoki potencjał azotowy wskazują jako czynnik krytyczny dla wystąpienia tej przemiany. Natomiast obserwacja ta jest zgodna z badaniami własnymi autorki dotyczącymi wpływu wodoru na zdolność do aktywacji powierzchni i na zwiększenia transportu masy na granicy podłoże-atmosfera [17].

Badania własne dotyczące azotowania stali utwardzanej wydzieleniowo nie potwierdziły strefowej budowy warstwy azotowanej, jak to sugerowali Leyland i wsp. [141]. Stwierdzono, że stan wyjściowy materiału poddanego azotowaniu w istotny sposób wpływał na kształtowanie ostatecznego składu fazowego warstwy azotowanej. Kochmański [131] w badaniach nad obrobioną cieplnie stalą 17-4PH wyróżnił pojawianie się trzech typów mikrostruktur w zależności od parametrów obróbki (rys. 2.30). Nie stwierdził natomiast obecności fazy S_N .

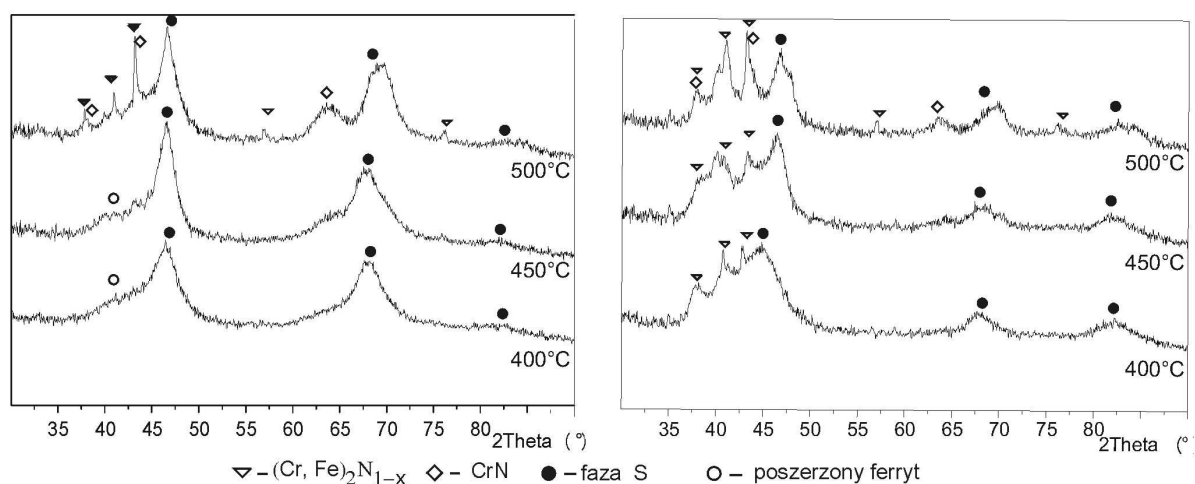


Rys. 2.30. Typy mikrostruktur azotowanej stali 17-4PH: a) potencjał ϵ , $T_A < 440^\circ\text{C}$; b) potencjał γ' , $T_A = 470\text{--}530^\circ\text{C}$; [131]



Rys. 2.30. Typy mikrostruktur azotowanej stali 17-4PH: c) potencjał ϵ , $T_A = 500\text{--}580^\circ\text{C}$; [131]

Badania dwóch gatunków stali utwardzanej wydzieleniowo typu Nanofleks® i 17-4PH, w których przed obróbką cieplno-chemiczną znajdowały się znaczne ilości austenitu szczątkowego, wykazały tworzenie się po procesie azotowania znacznych ilości fazy S_N (rys. 2.31).

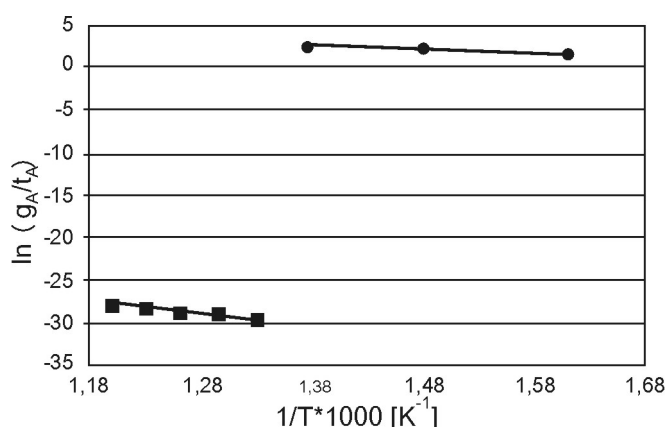


Rys. 2.31. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali utwardzanej wydzieleniowo: a) Nanofleks®; b) 17-4PH w zależności od temperatury obróbki; 100% NH_3 , 4 h [37]

2.2.4. Kinetyka wzrostu warstw azotowanych

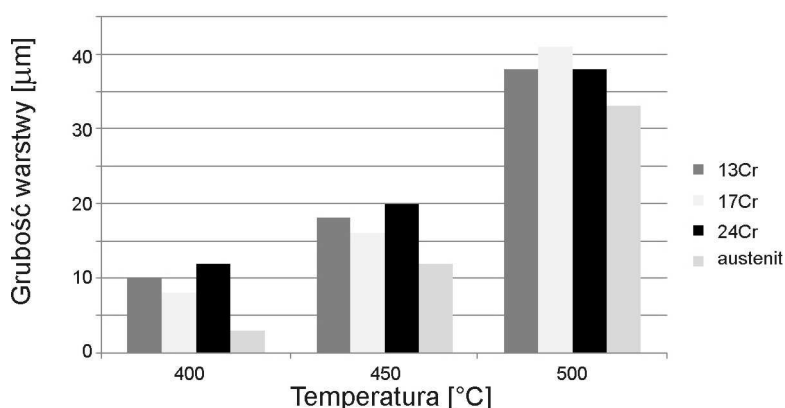
Zagadnienie kinetyki wzrostu warstw azotowanych jonowo na stali martenzytycznej i ferrytycznej jest bardzo mało udokumentowane w literaturze tego przedmiotu. Brak przede wszystkim systematycznych studiów z tego zakresu. Porównanie częściowych wyników badań szybkości wzrostu warstw uzyskanych przez różnych badaczy jest utrudnione ze względu na stosowanie różnych metod azotowania. Jak wykazują badania nad azotowaniem stali austenitycznej, zwłaszcza podczas azotowania w plazmie, kinetyka wzrostu warstwy może być silnie zdeterminowana przez różnorodne parametry procesu [17]. Kim i wsp. [129] badali

wzrost warstw na stali martenzytycznej podczas azotowania jonowego w zakresie temperatury 350–450°C. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczili energię aktywacji procesu dyfuzji (rys. 2.32). W badanym zakresie wynosiła ona 33,43 kJ/mol. Autorzy porównali ją do wyniku uzyskanego dla stali austenitycznej azotowanej w identycznych warunkach, dla której energia aktywacji wynosiła 71,1 kJ/mol (17 kcal/mol) [101], co sugeruje szybszy wzrost warstwy azotowanej stali martenzytycznej. Znacznie wyższą energię aktywacji uzyskali Pinedoa i Monteiro [174] dla zakresu temperatury 480–560°C podczas azotowania tego samego gatunku stali martenzytycznej. Otrzymana wartość (125 kJ/mol) czterokrotnie przewyższała wynik uzyskany przez Kima i wsp. [129] – rys. 2.32. Autorzy twierdzą, że w zakresie badanym przez Kima i wsp. dominuje dyfuzja objętościowa azotu przez ziarna, natomiast w ich badaniach, prowadzonych w wyższej temperaturze, dominującym mechanizmem jest dyfuzja reakcyjna związana z wydzielaniem azotków na przesuającym się froncie dyfuzji, co spowalnia proces i zwiększa energię aktywacji. Twierdzą także, że wzrost warstwy jest również zdeterminowany dyfuzją odrdzeniową chromu, niezbędnego do budowy tworzących się azotków. Ta ostatnia hipoteza nie została jednak przez nich w żaden sposób poparta wynikami badań.



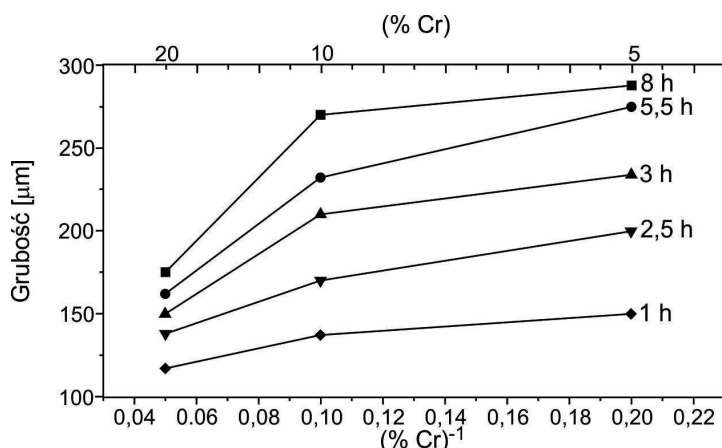
Rys. 2.32. Grubość warstwy azotowanej stali martenzytycznej w funkcji temperatury azotowania, opracowane na podstawie [129] – koła i [174] – kwadraty

Z badań własnych wynika, że szybkość wzrostu warstw azotowanych stali ferrytycznej jest znacznie większa niż austenitycznej (rys. 2.33), zwłaszcza w temperaturze poniżej 450°C. Zgodnie z badaniami dotyczącymi kinetyki wzrostu warstw na stali austenitycznej ok. temperatury 430°C następuje zmiana energii aktywacji spowodowana najprawdopodobniej wydzielaniem azotków chromu, które zachodzi powyżej tej temperatury. Towarzysząca temu zmiana mechanizmu dyfuzji z objętościowej na dyfuzję po granicach ziaren może być przyczyną tak znacznego zwiększenia szybkości wzrostu warstw [17]. Brak jest danych dotyczących takiego zjawiska w azotowanej stali ferrytycznej lub martenzytycznej. Można jednak zauważyć, że powyżej 450°C następuje gwałtowny przyrost grubości warstwy (rys. 2.33).



Rys. 2.33. Grubość warstw azotowanej stali ferrytycznej o różnej zawartości chromu i stali austenitycznej w funkcji temperatury azotowania

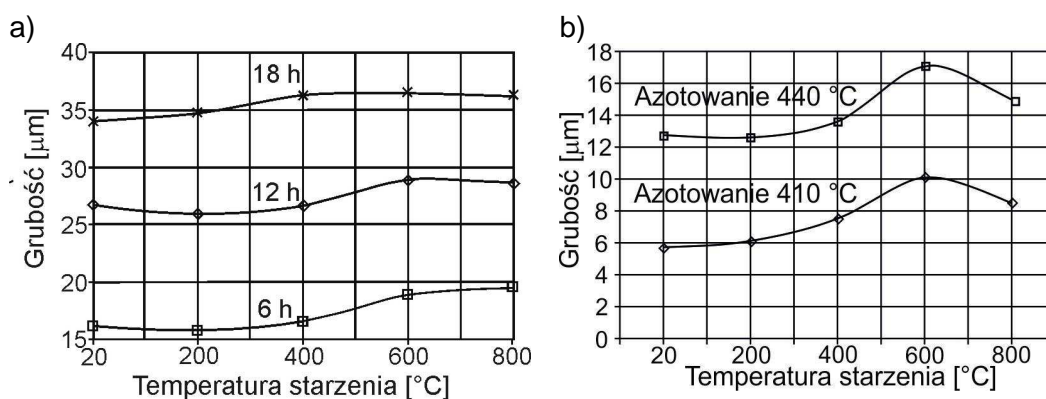
W prowadzonych badaniach własnych nie stwierdzono jednoznacznej zależności kinetyki azotowania od zawartości chromu w stali (rys. 2.33). Wpływ chromu na szybkość azotowania w temperaturze 500°C badali Alves i wsp. [8]. Stwierdzili paraboliczny wzrost grubości warstwy azotowanej, typowy dla procesów kontrolowanych dyfuzją. Wykazali ponadto, że szybkość wzrostu warstwy maleje z zawartością chromu w stali (rys. 2.34).



Rys. 2.34. Grubość warstw azotowanych stali ferrytycznej uzyskanych w różnej temperaturze obróbki w zależności od zawartości chromu w stopie [8]

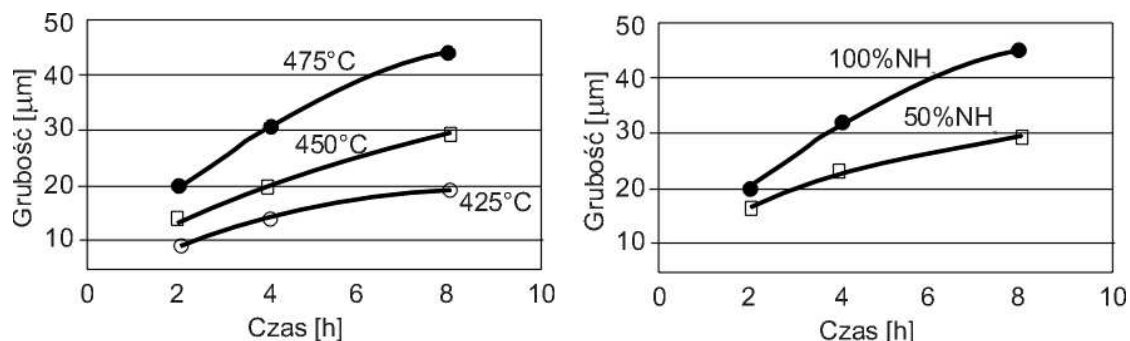
Kinetyka wzrostu warstw azotowanych na stali chromowo-niklowej utwardzanej wydzieleniowo jest zagadnieniem jeszcze bardziej złożonym i mniej zbadanym. Szczegółowe badania wpływu obróbki cieplnej na kinetykę azotowania stali 17-4PH prowadził Kochmański [131, 136]. Stwierdził, że procesy wydzieleniowe zachodzące podczas obróbki cieplnej stali mają istotny wpływ na szybkość wzrostu warstw. Zwiększenie szybkości azotowania obserwowano ze wzrostem temperatury starzenia z maksimum przypadającym w temperaturze 600°C. Dla temperatury starzenia 800°C ponownie jest obserwowany niewielki spadek szybkości azotowania. Sugeruje się, że jest to spowodowane obecnością w strukturze stali austenitu wtórnego [119]. Natomiast brak jest wyjaśnienia, dlaczego stale przesycające i we wczesnych stadiach starzenia azotują się z mniejszymi prędkościami. Jedną z hipotez zakłada, że miedź rozpuszczona w roztworze stałym, mająca mniejszy od żelaza promień atomo-

wy, powoduje kontrakcję sieci krystalicznej, co prowadzi do zmniejszenia luk międzywęzłowych, a w efekcie do zmniejszenia współczynnika dyfuzji. Wydzielenie miedzi z roztworu powoduje likwidację kontrakcji sieci, a ponadto powstają granice międzyfazowe osnowa martenzytyczna-wydzielenie, które są drogami łatwej dyfuzji. Potwierdzeniem tego faktu byłoby maksimum szybkości azotowania mierzone w stali uprzednio starzonej w temperaturze 600°C, kiedy wydzielenia umacniające stal straciły koherencję z siecią martenzytu. Wpływ temperatury starzenia maleje z wydłużaniem czasu azotowania (rys. 2.35a). Natomiast wpływ obróbki cieplnej jest znacznie bardziej widoczny w stali azotowanej w niższej temperaturze (rys. 2.35b). Może to wynikać z faktu, iż powyżej temperatury 420°C następuje intensyfikacja procesu wydzielania azotków. Tym samym znaczenie dyfuzji po granicach martenzyt-wydzielenia miedzi maleje wobec wzrastającej całkowitej powierzchni międzyfazowych granic ziaren.



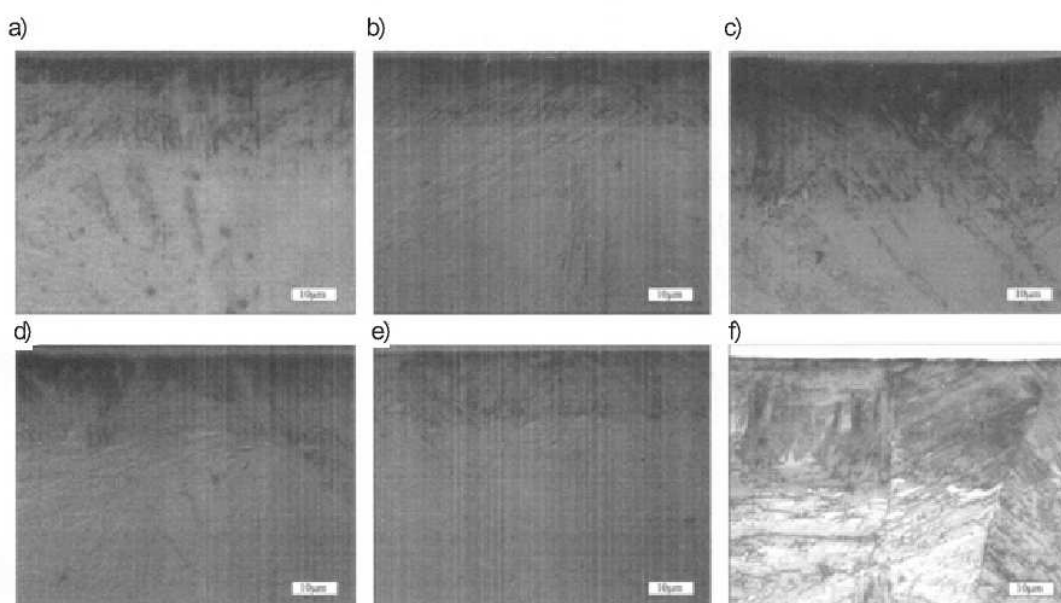
Rys. 2.35. Wpływ temperatury starzenia i parametrów azotowania na grubość warstwy azotowanej stali 17-4PH: a) wpływ czasu azotowania w temperaturze 500°C; b) wpływ temperatury azotowania, $T_A = 6$ h [136]

Wpływ wydzieleni azotkowych na przyspieszenie wzrostu warstwy obserwowano również w badaniach własnych procesu azotowania stali utwardzanej wydzieleniowo, typu Nanoflex®. Na rysunku 2.36 przedstawiono wpływ temperatury i atmosfery na grubość warstw azotowanych tej stali.



Rys. 2.36. Kinetyka azotowania utwardzanej wydzieleniowo stali Nanoflex® w zależności od: a) temperatury obróbki; b) atmosfery azotującej [132]

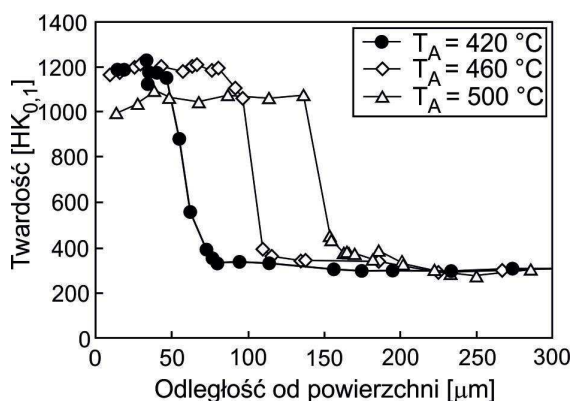
Można zauważyć przyspieszenie wzrostu warstwy w temperaturze 475°C w porównaniu z obróbką prowadzoną w niższej temperaturze (rys. 2.36a), które nasila się z wydłużeniem czasu obróbki. Podobny efekt przyspieszenia obserwuje się przy zwiększeniu potencjału azotowego atmosfery azotującej (rys. 2.36b). Zwiększenie szybkości azotowania ma miejsce w warstwach, w których dochodzi do intensywnego wydzielania azotków, obserwowanego zarówno metodą dyfrakcji rentgenowskiej [132], jak i w badaniach mikrostrukturalnych warstw. Na rysunku 2.37 pokazano przekroje poprzeczne warstw azotowanych stali Nanoflex® uzyskanych przy różnych warunkach procesu. Strefa zdominowana przez azotki (trawiąca się na ciemno) jest najgrubsza w warstwach o największej szybkości wzrostu.



Rys. 2.37. Mikrostruktura warstw azotowanych utwardzanej wydzieleniowo stali Nanoflex®, uzyskanych przy różnych parametrach procesu: a) $T_A = 450^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, 100% NH_3 ; b) $T_A = 450^\circ\text{C}$, $t_A = 8$ h, 100% NH_3 ; c) $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, 100% NH_3 ; d) $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 8$ h, 100% NH_3 ; e) $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, 50% NH_3 ; f) $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 8$ h, 50% NH_3 [132]

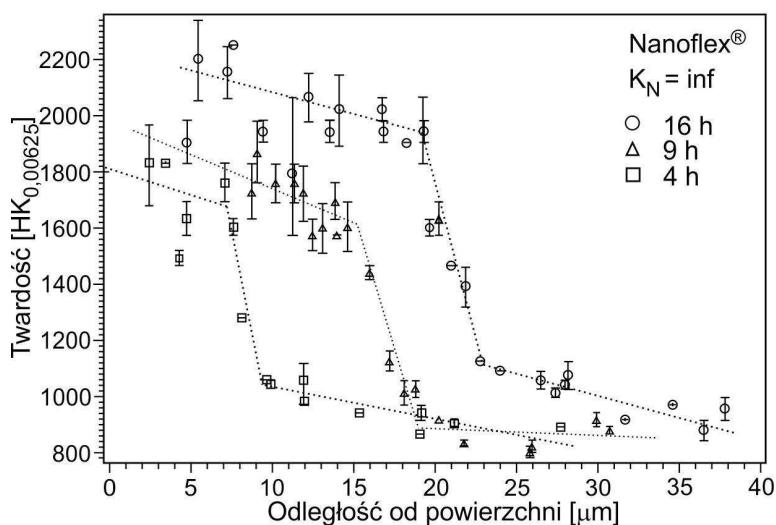
2.2.5. Właściwości warstw azotowanych

Proces azotowania w każdym przypadku prowadzi do znacznego zwiększenia twardości stali zarówno ferrytycznej, jak i martenzytycznej. Uzyskane warstwy osiągają zazwyczaj twardość powyżej 1000 HV [8, 81, 82, 129, 150, 186]. Często obserwowaną zależnością jest obniżenie twardości stref, w których dochodzi do wydzielania azotków (rys. 2.38). Podwyższona temperatura obróbki może prowadzić do znacznego (nawet o 400 HV) lokalnego obniżenia twardości w obszarze przypowierzchniowym [8, 82], co jest tłumaczone pogrubieniem wydzielań azotkowych w tym obszarze oraz utratą koherencji z osnową martenzytyczną.



Rys. 2.38. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym warstw azotowanych stali martenzytycznej uzyskanych w różnej temperaturze [186]

Dla stali utwardzanej wydzieleniowo z technologicznego punktu widzenia bardzo ważna jest możliwość realizacji obróbki powierzchniowej wraz z obróbką cieplną w jednym procesie. Taką możliwość wykazali Frandsen i wsp. [104] na przykładzie azotowanej gazowo stali Nanoflex® (rys. 2.39). Poza znacznym podwyższeniem twardości w obszarze powierzchniowym nastąpiło podwyższenie twardości w materiale podłoża do ponad 800 HV.

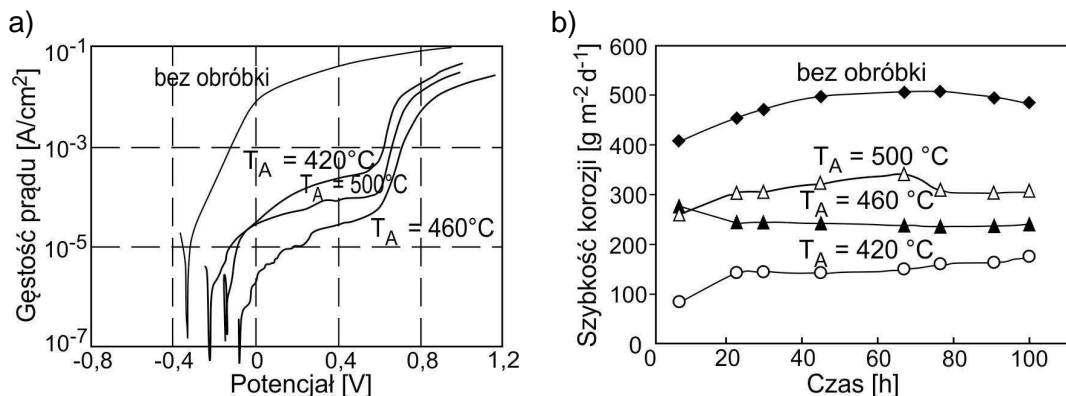


Rys. 2.39. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym warstw wierzchnich azotowanej utwardzanej wydzieleniowo stali Nanoflex®, uzyskanych po różnych czasach obróbki w temperaturze 425°C [104]

Azotowanie poprawia również odporność na zużycie przez tarcie [81, 131, 150, 157] oraz odporność na zużycie erozyjne [98, 131] i zmęczeniowe [6]. Jednakże istotą obróbki niskotemperaturowej stali ferrytycznej i martenzytycznej jest podwyższenie twardości i odporności na zużycie tribologiczne bez obniżenia odporności korozyjnej. Ten ostatni warunek jest szczególnie istotny ze względu na zastosowanie tych gatunków stali. Corengia i wsp. [82] stwierdzili wyraźną poprawę odporności korozyjnej azotowanej stali AISI410, gdy proces prowadzono w temperaturze 350°C. Warstwy wytworzone w takich warunkach zbudowane były tylko z „poszerzonego ferrytu”. Warstwa azotowana w 400°C, mimo iż zawierała znaczne ilości azotków żelaza i chromu, wykazywała porównywalną odporność korozyjną do nie-

obrobionej stali martenzytycznej. Wyraźne pogorszenie odporności korozyjnej uzyskano po azotowaniu w 500°C.

Li i Bell [142] obserwowali poprawę odporności korozyjnej azotowanej plazmowo stali martenzytycznej azotowanej w temperaturze 420–500°C zarówno w roztworze 3,5% NaCl (rys. 2.40a), jak i w 1% HCl (rys. 2.40b), pomimo iż w warstwach azotowanych w temperaturze 460 i 500°C stwierdzono obecność znacznej ilości azotków żelaza i chromu. Właśnie obecności azotków ϵ i γ' autorzy publikacji przypisują tak dobrą odporność korozyjną warstw. Uważają, że z punktu widzenia odporności korozyjnej dopiero wydzielenie azotków chromu CrN wpływa negatywnie na odporność korozyjną azotowanej stali martenzytycznej. Podobne wyjaśnienie przedstawiono w pracy [45].



Rys. 2.40a). Krzywe polaryzacyjne warstw azotowanych stali martenzytycznej, uzyskanych w różnej temperaturze obróbki, 3,5% NaCl; b) szybkość korozji warstw azotowanych uzyskanych w różnej temperaturze obróbki podczas badania w zanurzeniu w 1% roztworze HCl [142]

Pogorszenie odporności korozyjnej po azotowaniu w temperaturze 360°C dwóch stali martenzytycznych o zawartości 17%mas. Cr obserwowali natomiast inni badacze [66]. Jako główną przyczynę pogorszenia odporności korozyjnej autorzy wskazują wysoką zawartość węgla w tych gatunkach stali (ok. 1%) i wydzielenie węglików chromu w warunkach obróbki powierzchniowej. Prowadzili oni równocześnie badania porównawcze ze stalą utwardzaną wydzieleniowo Corrax®, która po procesie azotowania zachowała odporność korozyjną porównywalną z materiałem podłoża. Bardzo dobrą odporność korozyjną tej stali po azotowaniu potwierdziły również badania w komorze solnej. Dobrą odporność korozyjną utwardzanej wydzieleniowo stali 17-4 PH podczas gazowego azotowania w temperaturze 410°C obserwował również Kochmański [131]. Natomiast wzrost temperatury obróbki i wydzielenia azotkowe w warstwie wpłynęły negatywnie na zachowanie korozyjne badanej stali.

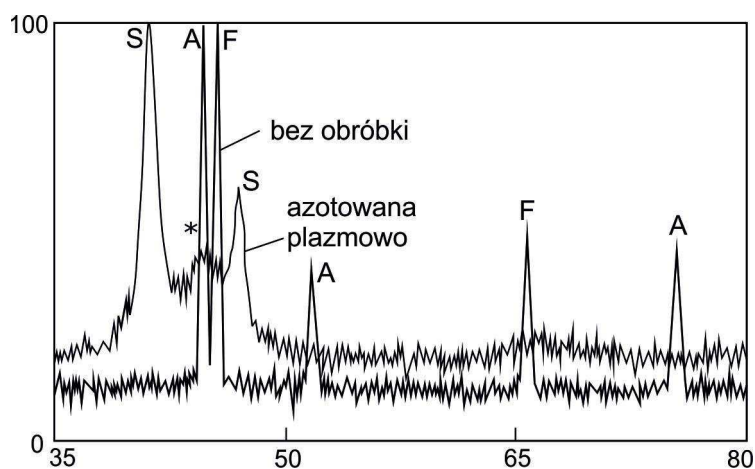
2.3. Azotowanie niskotemperaturowe stali duplex

Stal duplex należy do grupy stali odpornych na korozję i cechuje ją struktura dwufazowa, ferrytyczno-austenityczna. Stal ta łączy zalety stali austenitycznej i ferrytycznej, charakteryzując się bardzo dobrą odpornością korozyjną i dobrymi właściwościami mechanicznymi.

nymi. Jednakże tak jak inne stale z grupy stali odpornych na korozję ma niską odporność na zużycie przez tarcie. Dlatego proces azotowania niskotemperaturowego również w przypadku tej stali stanowi interesującą drogę poprawy jej twardości powierzchniowej i odporności na zużycie tribologiczne. Oczywiście tak jak w przypadku innych stali odpornych na korozję istotnym aspektem obróbki jest zachowanie dobrej odporności korozyjnej.

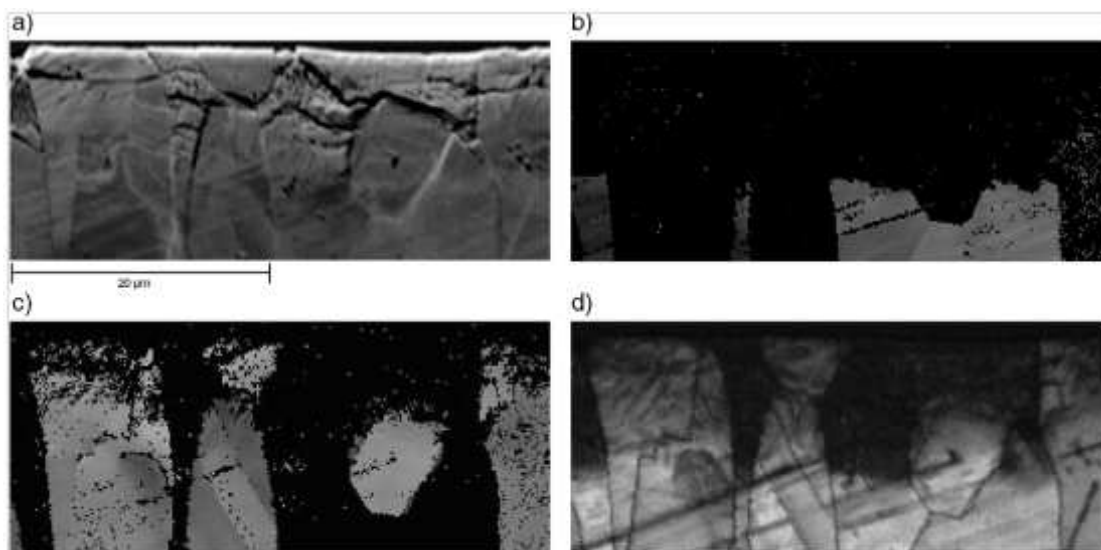
2.3.1. Mikrostruktura i budowa fazowa warstw azotowanych stali dupleks

Wiedza prezentowana w literaturze poświęconej obróbce niskotemperaturowej stali dupleks jest bardzo ograniczona. Pierwsze doniesienia w tym zakresie przedstawił Menthe i wsp. [161]. Badali oni proces konstituowania warstwy azotowanej podczas obróbki plazmowej. Na podstawie badań dyfrakcyjnych przedstawili hipotezę, że tworząca się warstwa wierzchnia w całości zbudowana jest z fazy S_N , tzn., że tworzy się ona zarówno na ziarnach austenitu, jak i ferrytu. Dalsze badania w tym zakresie, prowadzone przez Blawerta i wsp. [60, 61], Larischa i wsp. [139] oraz Christiansena [75], prezentują tę samą hipotezę dotyczącą składu fazowego warstwy tworzącej się na ferrycie. Zgodnie z wyjaśnieniami przedstawianymi w literaturze przyczyną tworzenia się fazy S_N na ferrycie jest obecność niklu także w tej fazie. Średnia zawartość niklu w stali dupleks wynosi 4–7%mas., natomiast zawartość niklu w ferrycie wynosi ok. 4%mas. Nikiel jest pierwiastkiem stabilizującym austenit, podobnie jak azot. Dlatego w warunkach azotowania niskotemperaturowego dochodzi do przemiany ferrytu w austenit i tworzenia fazy S_N również na ziarnach ferrytu. Jednakże w żadnej publikacji nie przedstawiono bezpośredniego dowodu tworzenia tej fazy na ferrycie. Podstawą hipotezy były przede wszystkim badania dyfrakcyjne, podczas których identyfikowano refleksy tylko od fazy S_N (rys. 2.41). Jeżeli jednak przyjrzeć się tej dyfrakcji, można zauważyć, że pomiędzy refleksem fazy S_N pochodzącym od płaszczyzn (111) i (200) widoczny jest dodatkowy szeroki refleks (oznaczony gwiazdką na rys. 2.41), którego położenie jest przesunięte w porównaniu z refleksem od ferrytu w lewo. Jego położenie i kształt odpowiada refleksom od „poszerzonego ferrytu” identyfikowanego w azotowanej stali ferrytycznej.



Rys. 2.41. Dyfraktogramy stali dupleks i warstwy azotowanej tej stali; $T_A = 450^\circ\text{C}$, XRD, $K\alpha\text{Cu}$ [161]

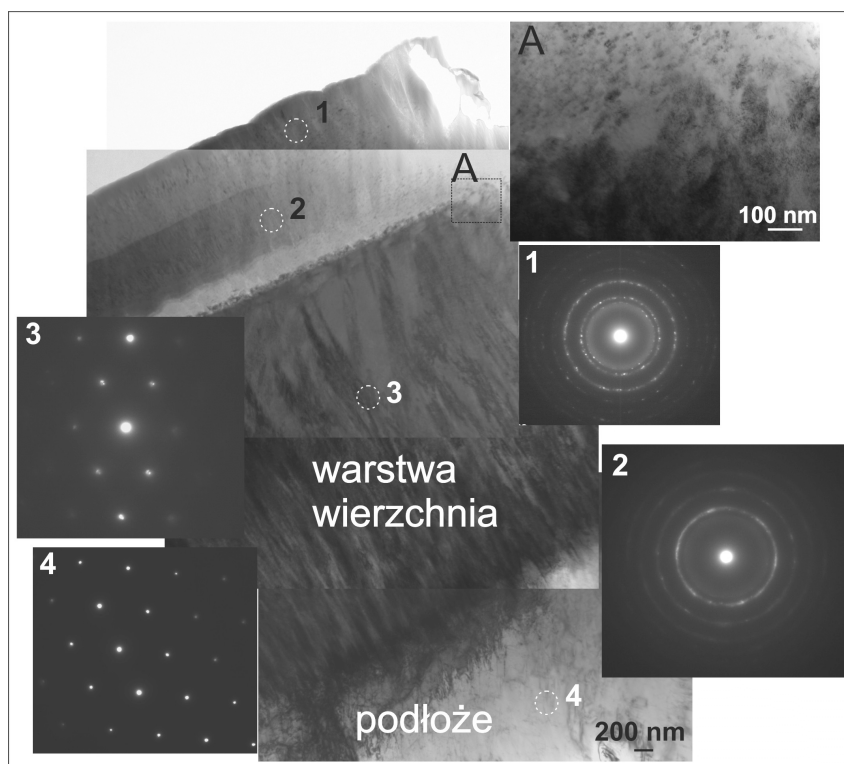
Prowadzone badania własne [54, 55] wskazywały na różnice w składzie fazowym warstwy azotowanej tworzącej się na austenicie i ferrycie (rys. 2.42). Badania przeprowadzone metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych wykazały, że część warstwy wytworzona na ziarnach austenitu jest dobrze identyfikowalna przy dopasowywaniu struktury typu A1. Takie zachowanie jest typowe dla fazy S_N wytworzonej na stali austenitycznej [17, 115]. Natomiast część warstwy wytworzonej na ferrycie nie jest identyfikowalna ani przy dopasowaniu struktury typu A1, ani A2. Taka obserwacja pozwoliła na sformułowanie hipotezy, że warstwa wytworzona na ferrycie ma inną budowę niż wytworzona na ziarnach austenitu.



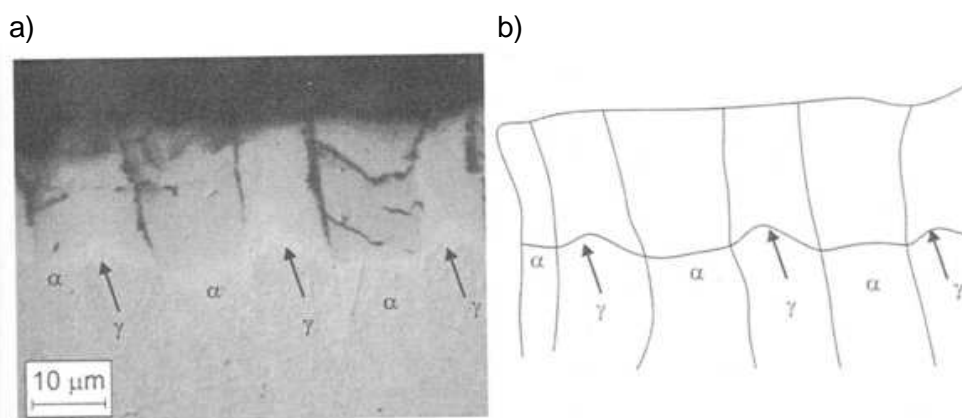
Rys. 2.42. Przekrój poprzeczny warstwy wierzchniej azotowanej stali duplex: a) mikrostruktura warstwy, SEM; b) obraz dopasowania struktury A2, EBSD; c) obraz dopasowania struktury A1, EBSD; d) EBSD – „obraz jakościowy” warstwy; $T_A = 450^\circ\text{C}$ [54]

Badania prowadzone przez Bielawskiego [48] wykazały jednoznacznie, że na ziarnach ferrytu dochodzi do tworzenia fazy „poszerzonego ferrytu” (rys. 2.43). Powstaje on zarówno w atmosferze zawierającej 50, jak i 100% amoniaku, a więc w warunkach maksymalnego nasycenia azotem, co nie pokrywa się z obserwacjami Christiansena i wsp. [75].

Różnice w składzie fazowym obszarów warstwy azotowanej wytworzonej na ziarnach ferrytu i austenitu przekładają się również na różnice we wzroście warstwy. Larisch i wsp. [139] zwrócili uwagę na nierównomierność grubości warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu i austenitu. Szczegółowiej zagadnienie to badał Kliauga [130], który stwierdził występowanie charakterystycznego łukowatego kształtu warstwy na ziarnach austenitu. Z badań Bielawskiego i wsp. [48, 53] wynika, że warstwa, która tworzy się na austenicie, jest wyraźnie cieńsza od warstwy tworzącej się na ziarnach ferrytu (rys. 2.44). Zróznicowanie grubości na ziarnach austenitu i ferrytu tłumaczy się różnicą współczynników dyfuzji azotu w austenicie i ferrycie. Łukowaty kształt warstwy na austenicie jest efektem dyfuzji azotu od strony ferrytu bądź od granicy ziarna.



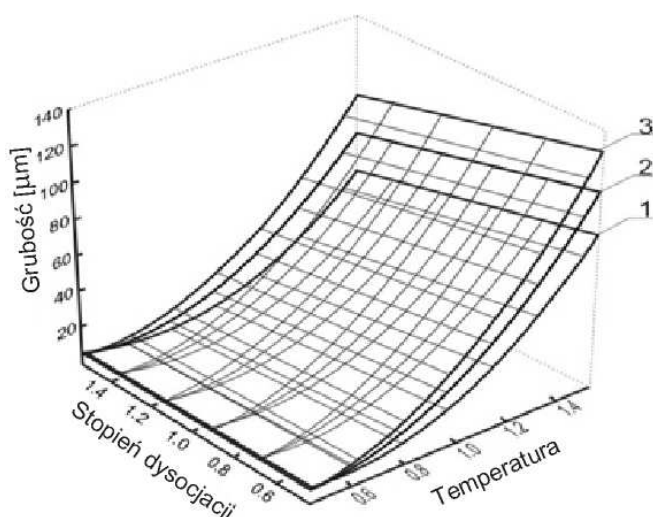
Rys. 2.43. Mikrostruktura WW azotowanej stali dupleks i dyfrakcje elektronowe uzyskane z różnych stref warstwy na ziarnie ferrytu; $T_A = 400^\circ\text{C}$, atmosfera 100% NH_3 [48]



Rys. 2.44a). Mikrostruktura warstwy azotowanej stali dupleks; b) schemat warstwy azotowanej tworzącej się na ziarnach ferrytu i austenitu [48]

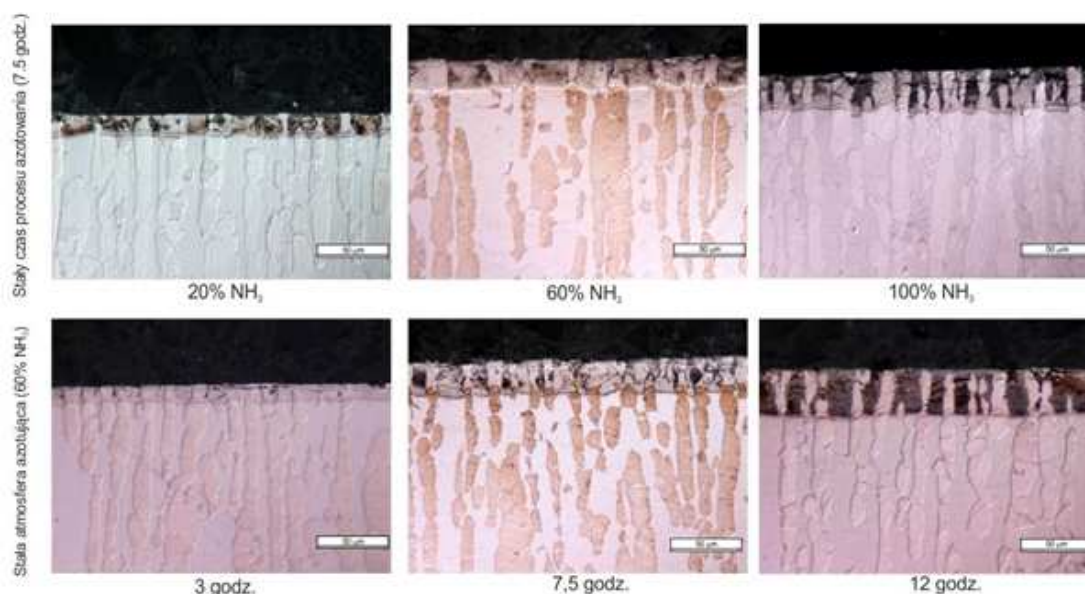
Różnice we wzroście warstwy na ziarnach austenitu i ferrytu są szczególnie widoczne przy cieńszych warstwach azotowanych. Wytworzenie grubszych warstw powoduje dyfuzję przez kilka ziaren obu faz, co prowadzi do zniwelowania różnic w średniej grubości warstwy. Jednak otrzymywanie grubszych warstw w przypadku stali dupleks jest ograniczone w taki sam sposób jak otrzymywanie grubych warstw na stali ferrytycznej czy austenitycznej. Wydłużenie czasu obróbki, podwyższenie temperatury czy zwiększenie potencjału azotowego atmosfery obróbczej prowadzi do intensywnego wydzielania azotków, a to przyczynia się do obniżenia odporności korozyjnej. Kinetyka wzrostu warstw zależy również od podstawowych parametrów obróbki (rys. 2.45). Silniejszy wpływ na szybkość wzrostu warstw ma temperatu-

ra niż zawartość amoniaku w atmosferze [48]. Natomiast wpływ tego ostatniego nasila się ze wzrostem temperatury. Szczególne przyspieszenie wzrostu azotowanych warstw wierzchnich następuje powyżej temperatury 450°C. Podobny efekt obserwuje się przy azotowaniu stali austenitycznej [17]. Zakres ten odpowiada temperaturze, w której rozpoczyna się intensyfikacja wydzielania azotków. Efekt ten może być wynikiem przyspieszenia procesów dyfuzji po granicach tworzących się wydzieliń.



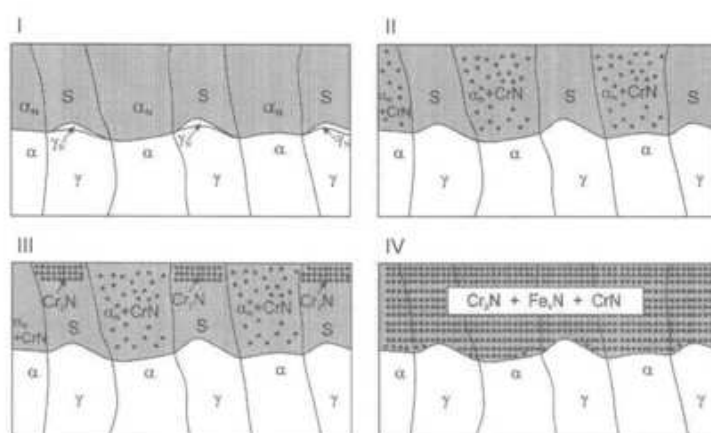
Rys. 2.45. Kinetyka wzrostu WW azotowanej stali dupleks w zależności od parametrów procesu; t_A : 1 – 3 h, 2 – 7,5 h, 3 – 12 h [48]

Kształtowanie mikrostruktury warstwy azotowanej stali dupleks bardzo silnie zdeterminowane jest przez jej wielofazową budowę. Poza faktem, że na ziarnach ferrytu i ziarnach austenitu tworzą się dwie różne fazy („poszerzony ferryt” i S_N), uwagę zwraca różna stabilność termiczna tych faz. Objawia się to różnicami w temperaturze wydzielania azotków w obszarach warstwy utworzonych na ferrycie i na austenicie. Badania prowadzone przez Bielawskiego i Baranowską [49] wykazały, że zarówno temperatura, jak i potencjał azotowy wpływają na zróżnicowanie w budowie obszarów tworzących się na austenicie i ferrycie, także pod względem skłonności do wydzieliń azotkowych. Objawiało się to zróżnicowaniem w odporności na trawienie (rys. 2.46).



Rys. 2.46. Mikrostruktura WW azotowanej stali dupleks, uzyskanych w różnych warunkach obróbki powierzchniowej; $T_A = 475^\circ\text{C}$, odczynnik trawiący: *aqua regia* [49]

Na podstawie prowadzonych badań nad składem fazowym azotowanej stali dupleks Bielawski [48] zaproponował cztery podstawowe typy mikrostruktur tworzących się podczas obróbki cieplno-chemicznej (rys. 2.47).



Rys. 2.47. Schemat WW azotowanej stali dupleks tworzących się podczas azotowania gazowego w zależności od parametrów obróbki; opis w tekście [48]

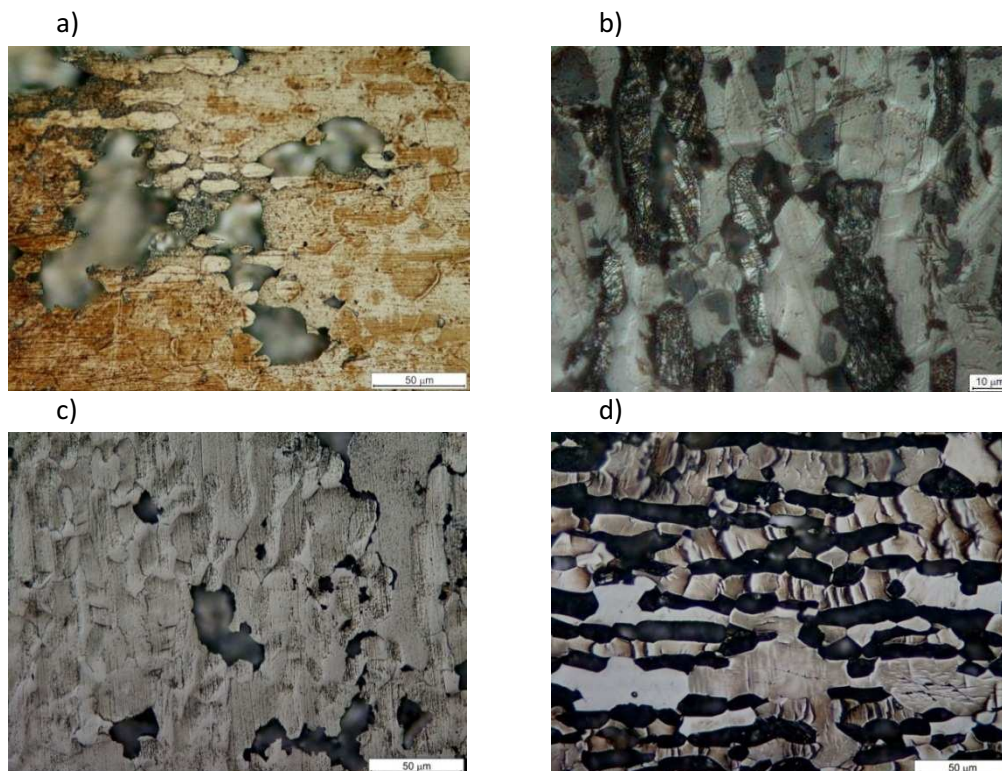
Na tworzenie określonego typu mikrostruktury wpływają temperatura procesu i atmosfera azotująca oraz, w mniejszym stopniu, czas obróbki. W niskiej temperaturze (ok. 400°C) dominuje mikrostruktura typu I, a warstwa zbudowana jest z fazy S_N na ziarnach austenitu oraz „poszerzonego ferrytu” na ziarnach ferrytu. Wzrost temperatury oraz zawartości amoniaku powoduje zwiększone wydzielanie azotków w pierwszej kolejności w części warstwy wytworzonej na ziarnach ferrytu. Podstawowym azotkiem pojawiającym się w tym obszarze podczas azotowania poniżej 500°C jest azotek chromu CrN – mikrostruktura typu II. Dalszy wzrost temperatury i zawartości amoniaku prowadzi do wydzielania w górnej części warstwy

azotków chromu w efekcie rozkładu fazy S_N – mikrostruktura typu III. Warstwy wytworzone powyżej 500°C są zdominowane przez wydzielenia azotków chromu CrN i Cr_2N oraz azotku żelaza Fe_4N – mikrostruktura typu IV. W tych warstwach można zidentyfikować, w zależności od zawartości amoniaku w atmosferze azotującej, mniejsze lub większe ilości fazy S_N , ale o małej zawartości azotu. Ilość fazy S_N maleje ze wzrostem temperatury obróbki.

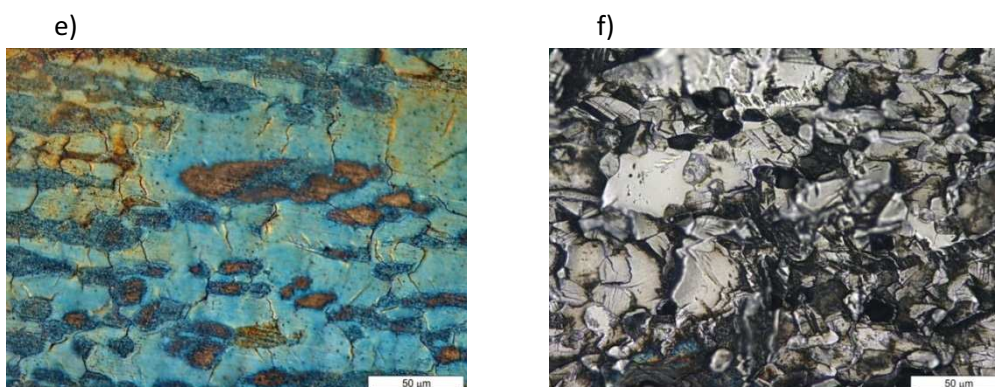
2.3.2. Właściwości warstw azotowanych stali duplex

Tworzenie wielofazowej mikrostruktury warstwy azotowanej jest bardzo ważne z punktu widzenia wykorzystania stali duplex w warunkach zużycia tribologicznego w środowisku korozyjnym. Tworzenie różnych faz może w istotny sposób wpływać na ich odporność korozyjną. Badania prowadzone przez Bielawskiego i Baranowską [56] wskazują na zróżnicowane zachowanie korozyjne azotowanej stali duplex w zależności od warunków, w jakich została wytworzona warstwa azotowana. Obrazy zmian na powierzchni (rys. 2.48) pokrywają się z typami mikrostruktur tworzących się podczas azotowania stali duplex (rys. 2.47).

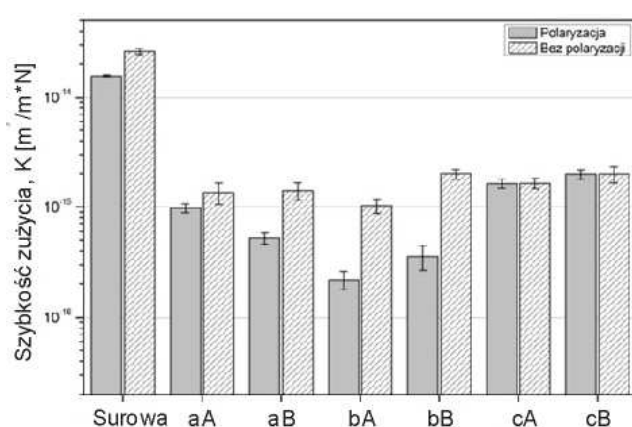
Podobne obserwacje dotyczą zachowania tribokorozyjnego. Zgodnie z badaniami Bielawskiego i Baranowskiej [51] w warunkach badania tribokorozyjnego z polaryzacją i bez największy udział zużycia korozyjnego w całkowitym zużyciu obserwuje się w warstwach azotowanych wykazujących największe zróżnicowanie składu fazowego w mikroobszarach (rys. 2.49).



Rys. 2.48. Powierzchnia WW azotowanej stali duplex po potencjodynamicznych badaniach korozyjnych w 3% NaCl, parametry procesu azotowania: a) 50% NH_3 , $T_A = 400^\circ\text{C}$; b) 100% NH_3 , $T_A = 400^\circ\text{C}$; c) 50% NH_3 , $T_A = 450^\circ\text{C}$; d) 100% NH_3 , $T_A = 450^\circ\text{C}$; [48, 56]

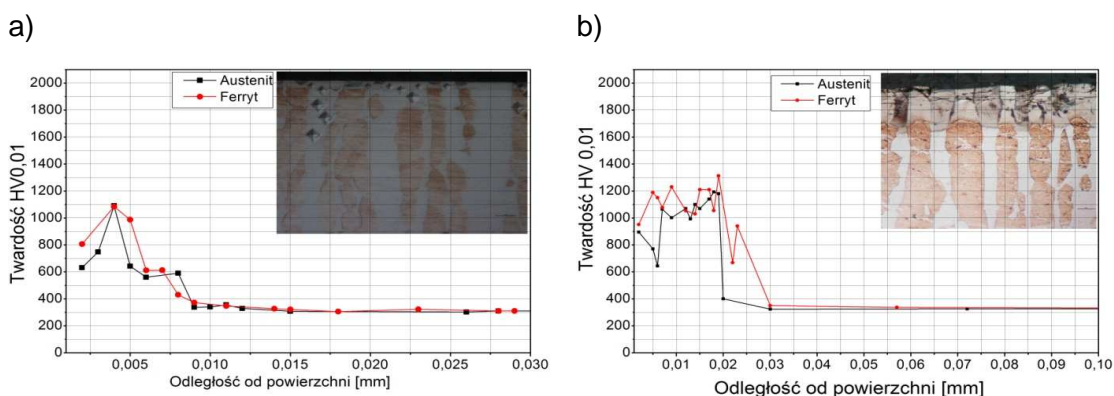


Rys. 2.48. Powierzchnia WW azotowanej stali dupleks po potencjodynamicznych badaniach korozyjnych w 3% NaCl, parametry procesu azotowania: e) 50% NH_3 , $T_A = 500^\circ\text{C}$; f) 100% NH_3 , $T_A = 500^\circ\text{C}$ [48, 56]

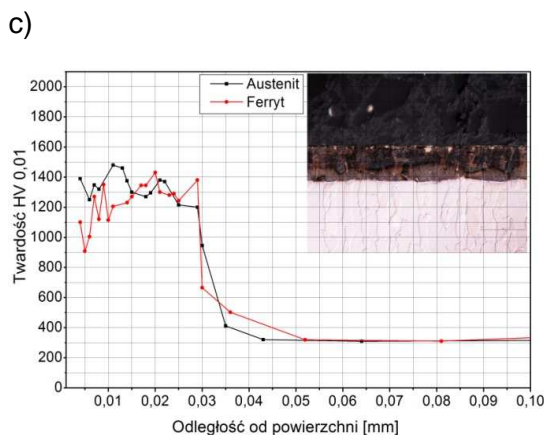


Rys. 2.49. Szybkość zużycia tribokorozyjnego w warunkach z polaryzacją i bez polaryzacji WW azotowanej stali dupleks uzyskanych przy różnych parametrach procesu: a – 400°C ; b – 450°C ; c – 500°C ; A – 50% NH_3 ; B – 100% NH_3 ; $t_A = 3$ h; [51]

Twardość azotowanej WW zależy od temperatury i składu atmosfery azotującej. Wzrost temperatury oraz zawartości amoniaku prowadzi do zwiększenia twardości warstwy. Składają się na to wzrost udziału azotków w warstwie, jak i wzrost zawartości azotu w obu fazach, tj. fazie S_N i „poszerzonym ferrycie”. Z prowadzonych badań wynika również, że twardość warstwy w małym stopniu zależy od struktury podłoża – rys. 2.50.



Rys. 2.50. Rozkład twardości na przekroju WW azotowanej stali dupleks w zależności od rodzaju podłoża, na którym została ukonstytuowana warstwa: a) $T_A = 400^\circ\text{C}$, 85% NH_3 , $t_A = 5$ h, b) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 60% NH_3 , $t_A = 7,5$ h [49]



Rys. 2.50. Rozkład twardości na przekroju WW azotowanej stali duplex w zależności od rodzaju podłoża, na którym została ukonstytuowana warstwa: c) $T_A = 520^\circ\text{C}$, 35% NH_3 , $t_A = 5$ h, [49]

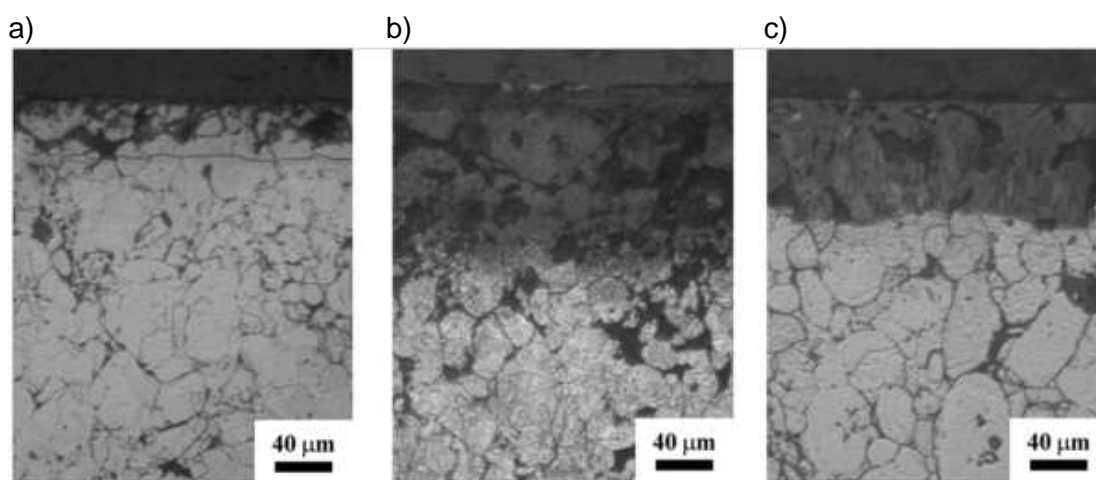
Azotowanie niskotemperaturowe stali duplex jest procesem bardzo złożonym z punktu widzenia konstituowania się warstwy azotowanej ze względu na dwufazową budowę tej stali. Wpływa ona z jednej strony na szybkość narastania warstw, różną na ferrycie i austenicie, z drugiej natomiast na skład fazowy otrzymanych warstw. Oba te czynniki są istotne z punktu widzenia wykorzystania azotowanej stali duplex w warunkach tribokorozyjnych. Kształtowanie warstw azotowanych z jednej strony jest zdeterminowane koniecznością ograniczenia wydzielania się azotków chromu obniżających odporność korozyjną, co realizuje się przez obniżanie temperatury i zmniejszanie zawartości amoniaku. Z drugiej strony natomiast wymagania co do grubości warstwy skłaniają do zwiększania szybkości wzrostu warstwy przez zwiększanie tych dwóch parametrów. Dobór warunków procesu stanowi więc kompromis między tymi wymaganiami. Niemniej jednak możliwe jest uzyskanie w efekcie obróbki niskotemperaturowej warstw kilkukrotnie poprawiających jej odporność na zużycie tribokorozyjne [48].

2.4. Azotowanie spiekanej stali odpornej na korozję

Materiały spiekane stanowią jedną z istotnych grup materiałów konstrukcyjnych, których rola wciąż wzrasta. Podstawowym problemem związanym z obróbką powierzchniową spieków jest ich porowatość. Stosowanie obróbki gazowej lub ciekowej powoduje penetrację medium w głąb otwartych porów, prowadząc do niekontrolowanego i nadmiernego wzrostu warstwy, a tym samym zwiększając kruchość obrabianych elementów. Dodatkowo w procesach prowadzonych w cieczach dochodzi do gromadzenia soli pochodzących z kąpeli obróbkowej, które mogą nasilać występowanie zjawisk korozyjnych. Stosowanie takich technik obróbki wymaga spieków o niskiej porowatości (znacznie poniżej 10%) [10] albo zastosowania wstępnych obróbek zamykających pory [193]. Stal odporna na korozję, na skutek niskiej ścisłości podczas prasowania, pozwala na uzyskanie spieków o przeciętnej porowatości na poziomie 15%. Dlatego nieliczne prace z zakresu azotowania czy nawęglania stali odpornej na korozję prezentują przede wszystkim wyniki dotyczące stosowania obróbki plazmowej.

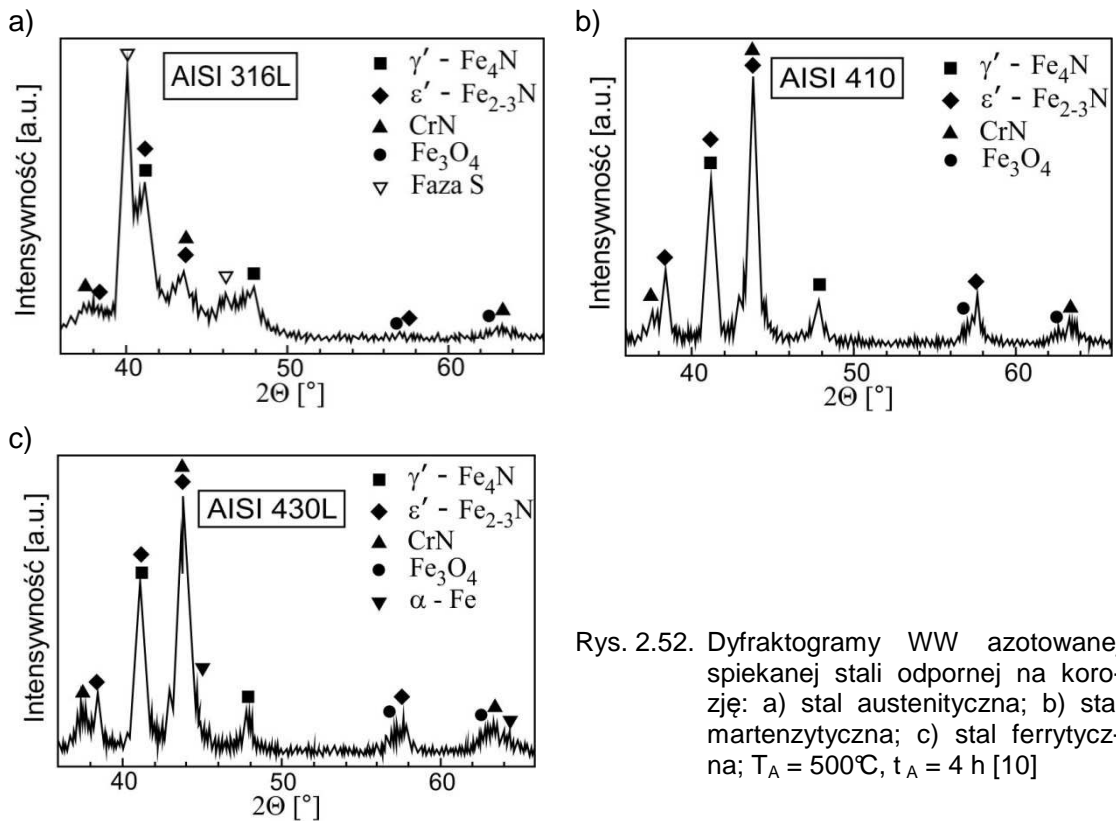
Obróbka plazmowa jest technologią, która umożliwia formowanie warstw w sposób kontrolowany tylko od powierzchni, tak jak to ma miejsce w materiałach litych. Wyniki badań

przedstawione w literaturze wskazują na możliwość otrzymywania równomiernych warstw azotowanych na odpornej na korozję stali austenitycznej [10, 62, 193], ferrytycznej [10, 194] i martenzytycznej [10, 62]. Procesy te jednak prowadzone były w temperaturze 500°C, co jest dość wysoką temperaturą jak na „niskotemperaturowe” azotowanie, zwłaszcza w warunkach obróbki plazmowej. Dlatego w otrzymanych warstwach obserwowano oprócz fazy S_N także znaczne ilości azotków. Wpływało to niewątpliwie na pogorszenie odporności korozyjnej warstw, co objawiało się m.in. ich zwiększoną podatnością na trawienie (rys. 2.51). Brak jest w literaturze danych na temat właściwości eksploatacyjnych takich warstw azotowanych. Przedstawione prace skupiają się przede wszystkim na aspektach mikrostrukturalnych.

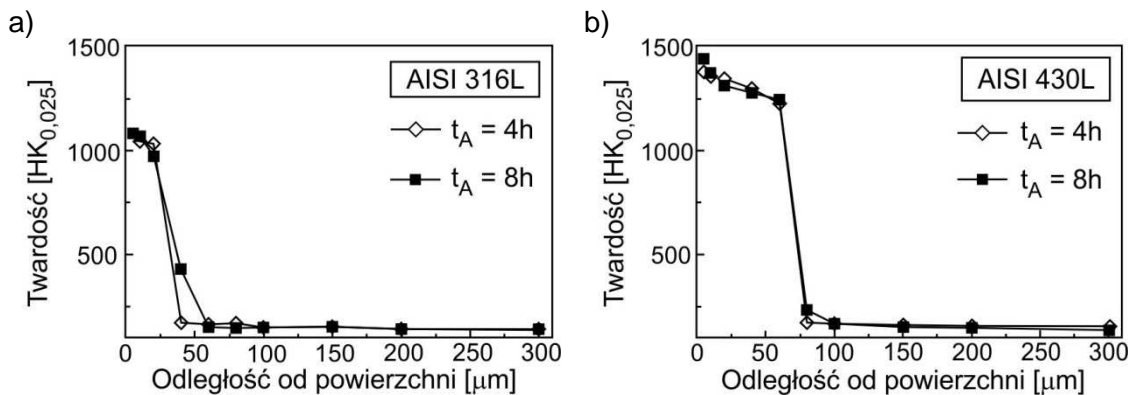


Rys. 2.51. Mikrostruktura WW azotowanej spiekanej stali odpornej na korozję: a) stal austenityczna; b) stal martenzytyczna; c) stal ferrytyczna; $T_A = 500^\circ\text{C}$, $t_A = 8 \text{ h}$ [10]

Warstwy azotowane wytworzone na spiekanej stali austenitycznej w temperaturze 500°C zbudowane są z fazy S_N oraz azotków chromu i żelaza (rys. 2.52a), natomiast wytworzone na spiekanej stali martenzytycznej czy ferrytycznej azotowanej w tych samych warunkach zbudowane są tylko z azotków chromu i żelaza (rys. 2.52b, c). Autorzy [10] nie identyfikują obecności „poszerzonego ferrytu”, stwierdzają natomiast obecność refleksów dyfrakcyjnych ferrytu, które przypisuje się wpływowi podłoża. Jednakże grubość otrzymanych warstw wynosiła ok. 60 μm, co wyklucza możliwość rejestracji podłoża w badaniach dyfrakcyjnych. Bardziej prawdopodobne wydaje się powstawanie ferrytu z „poszerzonego ferrytu” w efekcie jego rozpadu z wydzielaniem azotków, co obserwowano w azotowanych stalach ferrytycznych w temperaturze 500°C. Otrzymane warstwy cechowała wysoka twardość, znacznie powyżej 1000 HV – rys. 2.53 [10].



Rys. 2.52. Dyfraktogramy WW azotowanej spiekanej stali odpornej na korozję: a) stal austenityczna; b) stal martenzytyczna; c) stal ferrytyczna; $T_A = 500^\circ\text{C}$, $t_A = 4$ h [10]

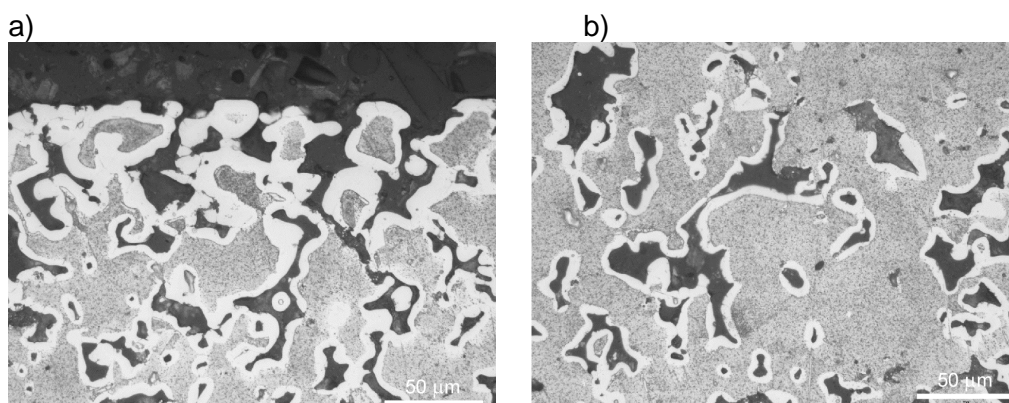


Rys. 2.53. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym WW azotowanej spiekanej stali odpornej na korozję: a) stal austenityczna; b) stal martenzytyczna; $T_A = 500^\circ\text{C}$, $t_A = 4$ h i 8 h [10]

Bardzo dobre wyniki odporności korozyjnej spiekanej stali austenitycznej o porowatości poniżej 10% przedstawili Sobiecki i wsp. [191]. Otrzymali oni w procesie prowadzonym w temperaturze 450°C warstwy azotowane o odporności korozyjnej lepszej od podłoża. Warstwy te cechowała także bardzo dobra odporność na zużycie tribologiczne. Wytwarzanie warstw o kontrolowalnej grubości na spiekanej stali odpornej na korozję jest niewątpliwą zaletą obróbek plazmowych. Jednakże warstwa azotowana wytworzona w takich warunkach ma inny skład fazowy niż podłoże, na którym została wytworzona. W pewnych warunkach środowisko korozyjne może penetrować do wnętrza porów. Różnica potencjałów elektrochemicznych pomiędzy warstwą i podłożem może być przyczyną przyspieszonego zużycia

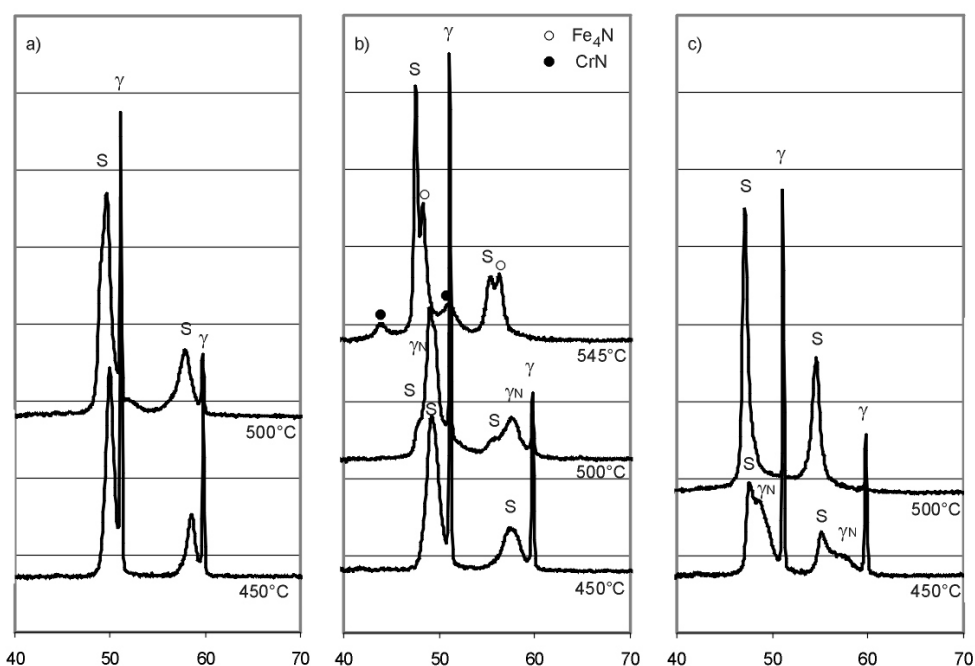
korozyjnego. To zagrożenie nabiera szczególnego znaczenia w spiekanych stalach austenitycznych o wysokiej porowatości wykorzystywanych jako łożyska lub w zastosowaniach biomedycznych [22].

Badania własne nad zagadnieniem azotowania gazowego spiekanej stali austenitycznej wykazały możliwość otrzymania warstwy azotowanej również wewnątrz materiału porowatego – rys. 2.54 [22].



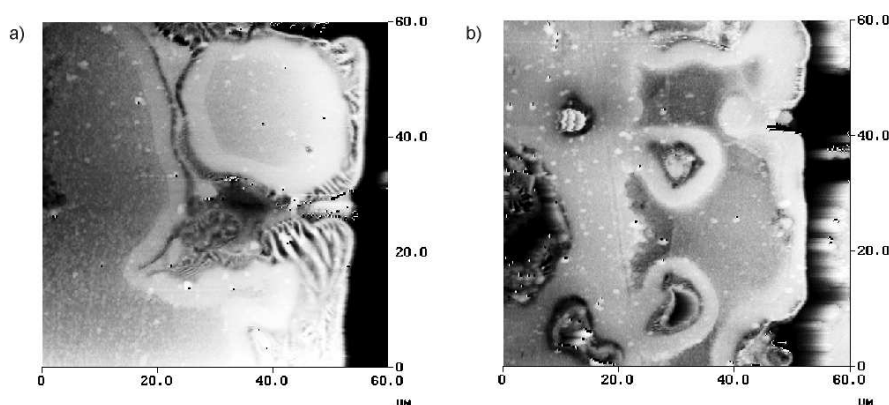
Rys. 2.54. Mikrostruktura spiekanej stali austenitycznej azotowanej w $T_A = 500^\circ\text{C}$, 30% NH_3 , $t_A = 4$ h; a) mikrostruktura WW; b) obszar w głębi materiału [22]

Warstwy azotowane w temperaturze powyżej 500°C , oprócz fazy S_N , zbudowane były z azotków chromu CrN i żelaza Fe_4N (rys. 2.55b). Obecności azotków nie stwierdzono w warstwach azotowanych w 500 i 450°C , które zbudowane były tylko z fazy S_N (rys. 2.55). Potwierdza to wcześniejsze obserwacje, że azotowanie gazowe można prowadzić w wyższej temperaturze niż plazmowe bez ryzyka wydzielania azotków. Wynika to przede wszystkim z dokładniejszej kontroli temperatury na powierzchni w procesie obróbki gazowej.

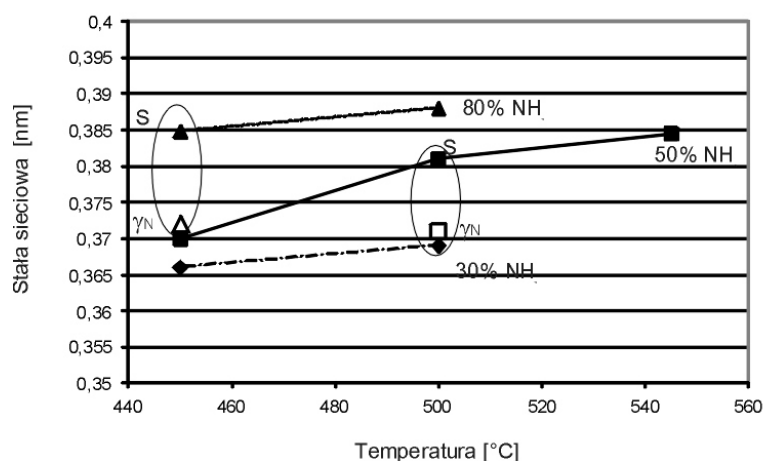


Rys. 2.55. Dyfraktogramy WW azotowanej spiekanej stali austenitycznej uzyskane przy różnych parametrach procesu: a) 30% NH_3 ; b) 50% NH_3 ; c) 80% NH_3 ; $t_A = 4$ h; [22]

Warstwy wytworzone w temperaturze 450 i 500°C cechowała mikrostruktura typowa dla azotowanej stali austenitycznej. Od powierzchni wytworzyła się warstwa zbudowana z magnetycznej fazy S_N (rys. 2.56), pod którą znajdowała się niemagnetyczna podwarstwa zbudowana z fazy γ_N . Ta dwustrefowa budowa widoczna jest także w warstwie wytworzonej w głębi materiału, wokół porów. Obserwuje się tam jednak, że warstwa magnetyczna jest cieńsza od tej na powierzchni. Wynika to najprawdopodobniej z ograniczonego dopływu amoniaku do tych obszarów (rys. 2.56). Obecność stref niemagnetycznej i magnetycznej można również stwierdzić na dyfraktogramach (rys. 2.55b i 2.55c). Fazę γ_N cechuje mniejsza zawartość azotu – poniżej 10%at. [17], a co za tym idzie – mniejsza stała sieciowa (rys. 2.57).

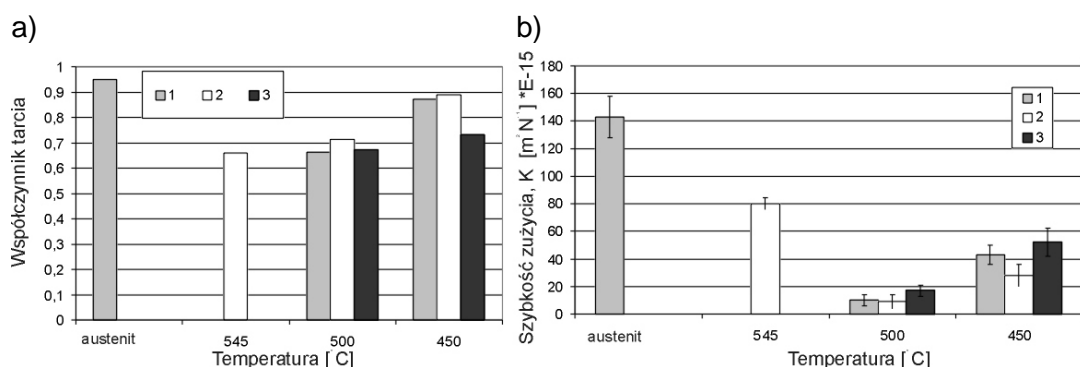


Rys. 2.56. Mikrostruktura WW azotowanej spiekanej stali austenitycznej; mikrofotografie ilustrują rozmieszczenie strefy magnetycznej w otrzymanych warstwach: a) $T_A = 450^\circ\text{C}$, 80% NH_3 ; b) $T_A = 500^\circ\text{C}$, 50% NH_3 [22]



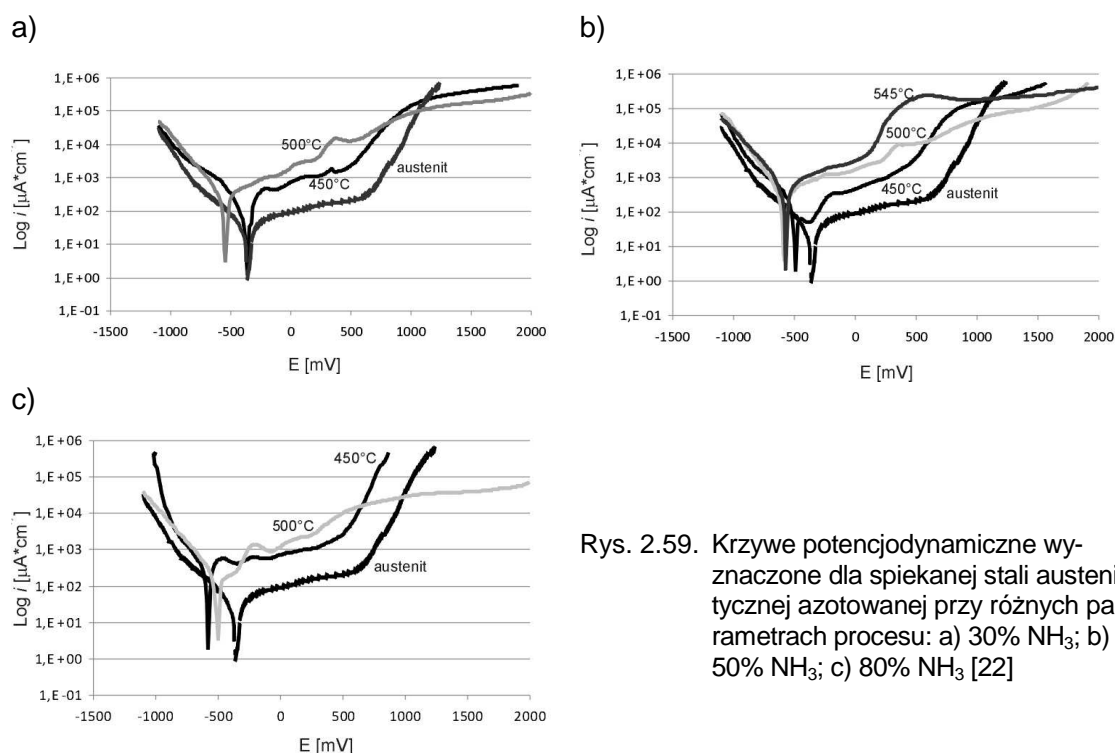
Rys. 2.57. Stała sieciowa faz S_N i γ_N wyznaczona na podstawie badań dyfrakcyjnych warstw azotowanych uzyskanych przy różnych parametrach procesu [22]

Wytworzone warstwy cechowała poprawa odporności na zużycie przez tarcie oraz nieco mniejszy współczynnik tarcia niż mierzony dla nieobrobionej spiekanej stali austenitycznej (rys. 2.58) [12]. Można zauważyć, że współczynnik tarcia malał z temperaturą obróbki i zawartością amoniaku. Podczas tarcia stali nieobrobionej oraz azotowanej w niskiej temperaturze i przy małej zawartości amoniaku dominował mechanizm adhezyjny, a w pozostałych warstwach ścierny, co znalazło odbicie we współczynniku tarcia [22].



Rys. 2.58. Charakterystyki tribologiczne warstw azotowanych spiekanej stali austenicznej w zależności od parametrów obróbki: a) współczynnik tarcia; b) szybkość zużycia; 1 – $T_A = 450^\circ\text{C}$, 2 – $T_A = 500^\circ\text{C}$, 3 – $T_A = 545^\circ\text{C}$ [22]

Z punktu widzenia praktycznego zastosowania spiekanej stali austenicznej najważniejszy jest wpływ procesu azotowania na jej odporność korozyjną. Z przyspieszonych badań potencjodynamicznych wynika, że warstwy otrzymane w temperaturze 450°C w atmosferze ze 30% amoniaku wykazują odporność korozyjną zbliżoną do podłoża austenicznego (rys. 2.59a) [22]. Pozostałe warstwy cechuje pogorszenie odporności korozyjnej tym większe, im wyższa była temperatura obróbki.



Rys. 2.59. Krzywe potencjodynamiczne wyznaczone dla spiekanej stali austenicznej azotowanej przy różnych parametrach procesu: a) 30% NH₃; b) 50% NH₃; c) 80% NH₃ [22]

Jeszcze mniej zbadanym obszarem jest azotowanie spiekanej stali ferrytycznej czy stali duplex. Pojedyncze publikacje z tego zakresu z pewnością nie wyczerpują problematyki z tym związanej, zwłaszcza że prace prezentowane w literaturze ograniczają się przede wszystkim do obróbki prowadzonej w temperaturze 500°C i wyżej [10, 23, 62, 194]. Z badań tych wynika jednak, że podobnie jak w przypadku azotowanej litej stali ferrytycznej czy

dupleks, wydzielanie azotków zachodzi szybciej w obszarze ferrytu, co znacznie może wpływać na odporność korozyjną obrabianego materiału. Niemniej jednak wymaga to przeprowadzenia bardziej kompleksowych badań.

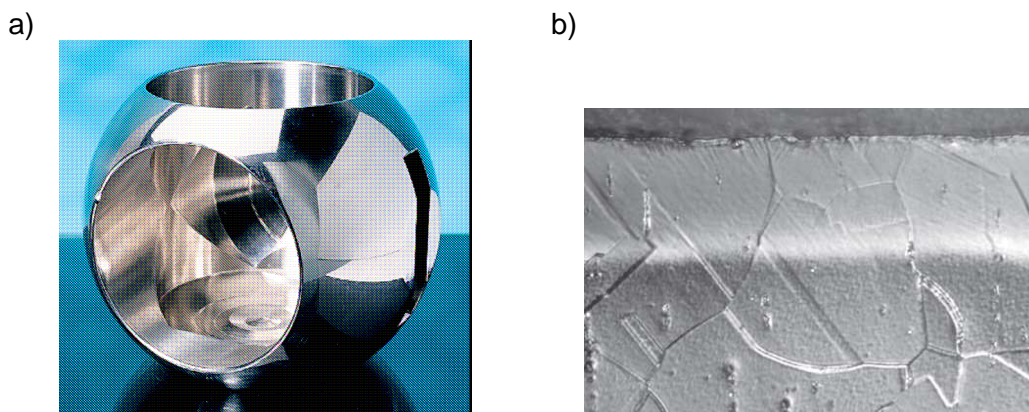
Niskotemperaturowe azotowanie spiekanej stali odpornej na korozję jest niewątpliwie zjawiskiem złożonym i wymaga indywidualnego podejścia w zależności od przeznaczenia obrabianych elementów. Niemniej jednak jest to droga, która w efektywny sposób może przyczynić się do ich szerszego wykorzystania w wielu obszarach techniki.

3. Nawęglanie niskotemperaturowe

3.1. Ogólna charakterystyka procesu nawęglania niskotemperaturowego

Proces nawęglania zazwyczaj jest prowadzony w temperaturze powyżej temperatury austenitowania (A_3). W takich warunkach tworzy się warstwa nawęglana zbudowana z węglików. Pojawianie się węglików chromu podczas nawęglania stali austenitycznej prowadzi do zubożenia osnowy w chrom, a tym samym do obniżenia odporności korozyjnej tej stali, tak jak w przypadku azotowania wysokotemperaturowego. Proces nawęglania w wysokiej temperaturze ma więc te same ograniczenia co azotowanie, prowadząc do wzrostu twardości kosztem odporności korozyjnej.

Badania wykazały, że nawęglanie niskotemperaturowe ($< 500^\circ\text{C}$) również prowadzi do wytworzenia twardej i odpornej na korozję warstwy. Proces niskotemperaturowego nawęglania był jedną z najwcześniej rozwiniętych i skomercjalizowanych technologii obróbki stali austenitycznej. Technologia ta była wprowadzona na rynek przez firmę BODYCOTE Metal Technology Group pod nazwą Kolsterising® (rys. 3.1). Zgodnie z ulotką firmy [138] jest to proces, w którym węgiel dyfunduje do powierzchni stali austenitycznej w niskiej temperaturze. Bliższe szczegóły obróbki nie są znane i stanowią know-how firmy. Otrzymywane warstwy nawęglane zawierają 6–7%mas. C, a standardowa grubość warstw wytwarzanych tą metodą wynosi 33 μm . W 2000 roku firma Bodycote opatentowała także metodę nawęglania plazmowego [209].



Rys. 3.1a. Widok ogólny elementu zaworu kulowego wykonanego ze stali austenitycznej po obróbce powierzchniowej Kolsterising®; b) mikrostruktura warstwy wytworzonej metodą Kolsterising® [138]

Szczegółowe badania nad warstwami otrzymanymi tą techniką przedstawili Farrell i wsp. [99]. Potwierdzili oni większość danych przedstawianych w materiałach promocyjnych firmy Bodycote. Stwierdzili, że warstwa jest zbudowana z poszerzonego austenitu na bazie węgla (faza S_C). Stała sieciowa fazy S_C koresponduje z zawartością węgla w warstwie oraz z jej twardością. Badania potwierdziły też bardzo dobrą odporność korozyjną warstw w nie-

których kwaśnych ośrodkach, lepszą niż materiału rodzimego. Jako ważną cechę warstw nawęglanych uzyskanych tą metodą wskazali na ich dużą plastyczność oraz odporność na pękanie podczas odkształcania. Obserwowali jednocześnie, że maksymalna osiągnięta zawartość węgla w warstwie była znacznie mniejsza niż zawartości wskazywane przez firmę. Stwierdzili ponadto, że węgiel jest nie tylko związany w roztworze w austenicie, ale także występuje w postaci węglików żelaza, które są nierównomiernie rozmieszczone w warstwie. Zwrócili uwagę na obecność ferrytu δ , który wykazywał większą podatność na trawienie, co w praktyce może oznaczać jego gorszą odporność korozyjną i stanowić słaby punkt warstw eksploatowanych w szczególnie agresywnych środowiskach korozyjnych, prowadząc do lokalnej korozji. Właściwości mechaniczne warstw zostały całkowicie potwierdzone. Otrzymane warstwy wykazywały twardość rzędu 1000 HV, choć autorzy kwestionowali hipotezę stawianą przez Boddycote, że jest to efektem przesylenia austenitu węglem.

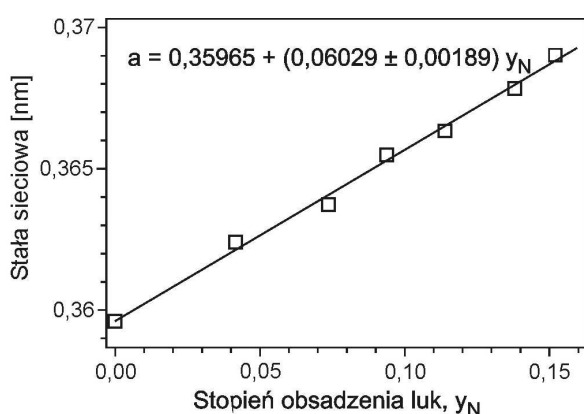
Jedną z pierwszych opatentowanych metod nawęglania jest technologia o nazwie handlowej NV Pionite, wprowadzona przez firmę Air Water Inc. Proces polega na aktywacji powierzchni stali austenitycznej gazem na bazie fluoru, co prowadzi do zastąpienia pasywnej warstewki tlenkowej aktywną warstwą fluorków, które następnie są usuwane podczas nawęglania gazowego [206–208]. W ciągu ostatnich 10 lat przeprowadzono wiele badań nad procesem nawęglania niskotemperaturowego. Zaproponowano również szereg nowych technologii. Znamienne jest, że główną tendencją w rozwoju technologii nawęglania niskotemperaturowego stanowi obróbka gazowa. Nie wiadomo, w jaki sposób jest realizowany proces Kolsterising®, ale w ostatnim 10-leciu pojawiły się dwie nowe technologie nawęglania gazowego. Jedną z nich wprowadziła firma Swagelok. Obróbka jest oparta na patencie Williamsa i Marxa [212]. Przebiega w atmosferze gazowej zawierającej tlenek węgla i polega na wstępnej obróbce w podwyższonej temperaturze w krótkim czasie i następnie na wygrzewaniu w temperaturze, w której nie dochodzi do wydzielania węglików. Obróbka prowadzona jest w zakresie temperatury 465–475°C, lecz dane do tyczące parametrów stanowią know-how firmy. Drugą jest technologia Expandite®, będąca w ofercie firmy Seco Warwick, oparta na patencie Christiansena i Somersa [211]. Warstwy nawęglane metodą Expandite® otrzymuje się w atmosferze węglowodorów nienasyconych o potrójnym wiązaniu węglowym. Głównym stosowanym tutaj węglowodorem jest acetylen.

Istotną zaletą warstw nawęglanych niskotemperaturowo w porównaniu z warstwami azotowanymi jest mniejsza wrażliwość procesu na wydzielanie niekorzystnych węglików. Z badań prowadzonych przez Michala i wsp. [162], jak i Christiansena i Somersa [78] wynika, że proces nawęglania może być prowadzony w wyższej temperaturze niż azotowanie bez ryzyka tworzenia się wydzielań węglkowych. Należy jednak podkreślić, że oba procesy prowadzono w warunkach nawęglania gazowego, co zapewnia, jak już wcześniej wspomniano, lepszą kontrolę temperatury procesu niż ma to miejsce w warunkach obróbek plazmowych. Możliwość podwyższenia temperatury obróbki ma bardzo ważny aspekt technologiczny, gdyż pozwala to na uzyskiwanie grubszych warstw bez ryzyka utraty odporności korozyjnej.

Mimo że technologia ta istnieje od wielu lat na rynku, ciągle jest obiektem badań i nie do końca zrozumiały jest mechanizm formowania warstwy bogatej w węgiel.

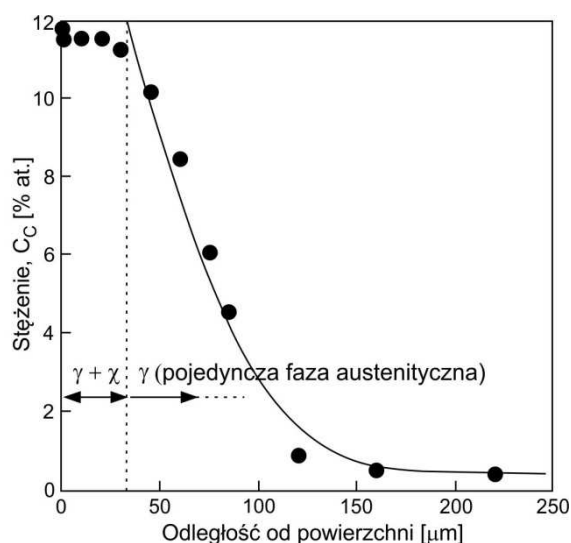
3.2. Formowanie warstwy nawęglonej stali austenicznej

Hummelshoj i wsp. [121] w swoich badaniach nad tworzeniem fazy S_C przeprowadzili szereg eksperymentów, które pozwoliły na otrzymanie w warunkach równowagi termicznej warstw zbudowanych z węglowej fazy S_C o różnej zawartości węgla. Potwierdzony został tym samym szeroki zakres rozpuszczalności węgla w tej fazie, choć znacznie mniejszy niż w azotowej fazie S_N . Badania wykazały liniową zależność stałej sieciowej fazy S_C od zawartości w niej węgla, tak jak to pokazano na rys. 3.2.



Rys. 3.2. Zależność stałej sieciowej fazy S_C od zawartości węgla [121]

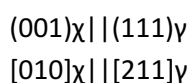
Szerokie badania nad procesem formowania warstwy nawęglonej w warunkach niskotemperaturowego gazowego nawęglania metodą firmy Swagelok prowadzili również Cao i wsp. [70]. Stwierdzili oni, że proces ten skutkuje silnym przesyleniem austenitu węglem (ang. *colossal supersaturation*). Tworząca się warstwa zawierała w obszarze maksymalnego nasycenia 12%at. węgla. Z badań tych wynika, że rozkład węgla na przekroju warstwy charakteryzuje plateau, analogiczne do tego obserwowanego przy azotowaniu niskotemperaturowym stali austenicznej (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Rozkład zawartości węgla na przekroju warstwy nawęglanej stali austenicznej [70]

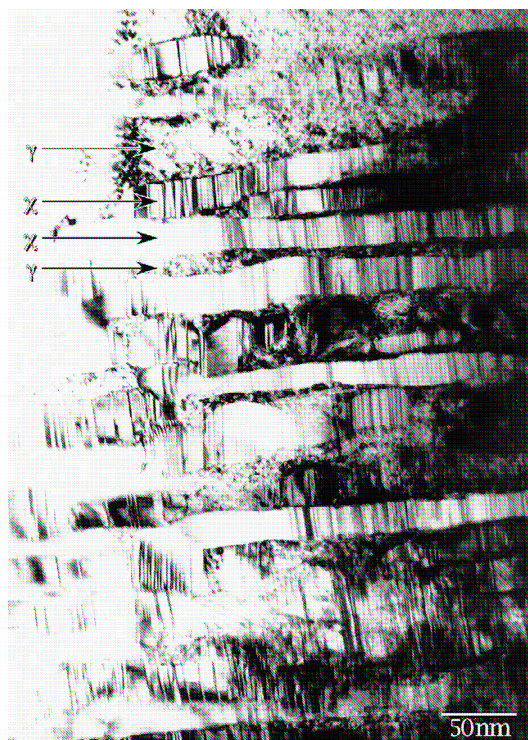
Ernst i wsp. [96] stwierdzili, że podczas nawęglania w czasie 26–38 h węgiel dyfunduje do warstwy austenitu, tworząc warstwę o grubości ok. 25 μm , zbudowaną z fazy S_C o stężeniu węgla ok. 12%at. Wydłużenie czasu nawęglania prowadziło do zwiększenia zawartości węgla do ponad 12%at., ale towarzyszyło temu wydzielanie węglików w postaci igieł prostopadle skierowanych do powierzchni. Na podstawie badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazano pojawianie się w tych warunkach przede wszystkim węglika M_5C_2 (węgiel Hagga – węgiel χ). Jest to metastabilna faza o strukturze jednoskośnej zbliżonej do cementytu Fe_3C [124]. Choć jednocześnie przyznano, że mechanizm prowadzący do tworzenia tego typu węglików nie jest jasny.

Stwierdzono natomiast istnienie zależności krystalograficznych pomiędzy węglikiem M_5C_2 a austenitem [95]:



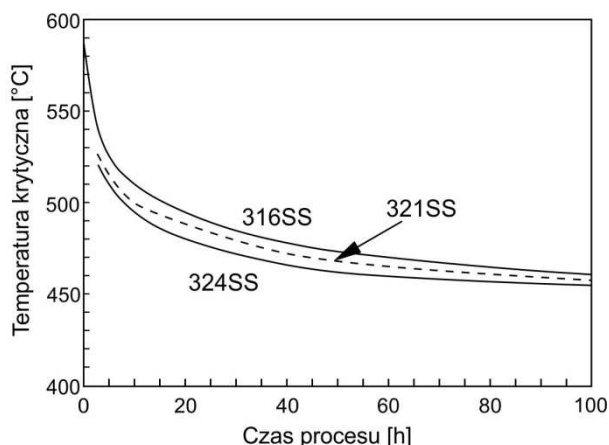
Bardziej szczegółowe badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały występowanie niewielkich ilości węglika M_7C_3 [95]. Zostało to również potwierdzone przez innych badaczy [69, 95, 199, 201].

Jak wynika z prowadzonych badań, tworzenie węglików w warstwie nawęglanej nie zachodzi jednak równomiernie w całej objętości osnowy. Obserwuje się tworzenie grup (kolonii) węglików w otoczeniu wolnych od wydzieleni obszarów austenitu nasyconego węglem [96]. Wydzielenia węglików mają postać igieł prostopadle skierowanych do powierzchni (rys. 3.4).



Rys. 3.4. Mikrostruktura WW nawęglanej stali austenitycznej, TEM [126]

Z danych literaturowych wynika, że wydzielanie węglków w warstwach nawęglanych zależy przede wszystkim od czasu obróbki i temperatury. Dlatego bardzo ważne jest skorelowanie obu tych parametrów, gdyż ich wzrost sprzyja wydzielaniu węglków w osnowie austenitu przesyconego węglem. Sun [195] wyznaczył tzw. temperaturę krytyczną, w której przy określonym czasie nawęglania rozpoczyna się proces wydzielania węglków (rys. 3.5). Można zauważyć, że im dłuższy czas procesu, tym niższa jest temperatura krytyczna.



Rys. 3.5. Stabilność fazy S_C w zależności od temperatury i czasu wyżarzania [195]

3.3. Kinetyka niskotemperaturowego nawęglania

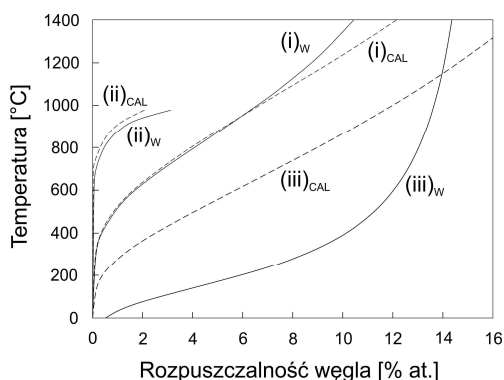
Cechą charakterystyczną obróbek niskotemperaturowych stali austenitycznej jest szybki wzrost warstwy w niskiej temperaturze, nieznajdujący uzasadnienia w szybkości dyfuzji pierwiastków międzywęzłowych (węgla i azotu) w danych warunkach. Zakłada się, że u podstaw tego zjawiska leży istotna różnica między współczynnikami dyfuzji pierwiastków substytucyjnych (chromu i niklu) i pierwiastków międzywęzłowych (węgiel, azot). Współczynnik dyfuzji węgla w zakresie temperatury 450–500°C wynosi 10^{-16} – 10^{-17} m²/s [46, 147, 215], podczas gdy w tym samym zakresie temperatury współczynnik dyfuzji dla chromu wynosi ok. 10^{-21} m²/s [64]. Osiągnięcie równowagi w takich warunkach jest więc silnie zdominowane przez dyfuzję węgla. Drugim aspektem tej obróbki jest osiągnięcie stężeń pierwiastków międzywęzłowych (węgla, azotu) na poziomie znacznie przekraczającym rozpuszczalność tych pierwiastków. Dla przykładu stężenie węgla na poziomie 12%at. mierzone przez Cao i wsp. [70] przekracza 800 x rozpuszczalność określoną stanem równowagi dla tej temperatury (0,015%at.).

Szczegółowe badania nad termodynamiką zjawisk podczas niskotemperaturowego nawęglania prowadzili Michal i wsp. [164]. Z użyciem programu CALPHAD przeprowadzili obliczenia stanów pararównowagi termodynamicznej przy założeniu trzech scenariuszy dla rozpuszczalności węgla w stopach żelaza. Rozpatrzono następujące układy:

- a) stop podwójny Fe-C FCC, gdzie austenit był w równowadze z grafitem;
- b) stal austenityczną 316, w której tworzyły się węgliki typu $M_{23}C_6$;

c) taką samą stal austenityczną, ale przy założeniu, że nie dochodzi do tworzenia się węglików w efekcie znacznych różnic we współczynnikach dyfuzji między pierwiastkami substytucyjnymi i międzywęzłowymi, tak jak to dyskutowano powyżej.

Wartości rozpuszczalności węgla w zależności od temperatury obliczone dla wszystkich trzech przypadków pokazano na rys. 3.6. Badania wykazały jednak, że wartości obliczone na podstawie programu CALPHAD są niższe od tych, które mierzono w rzeczywistych warstwach nawęglanych.



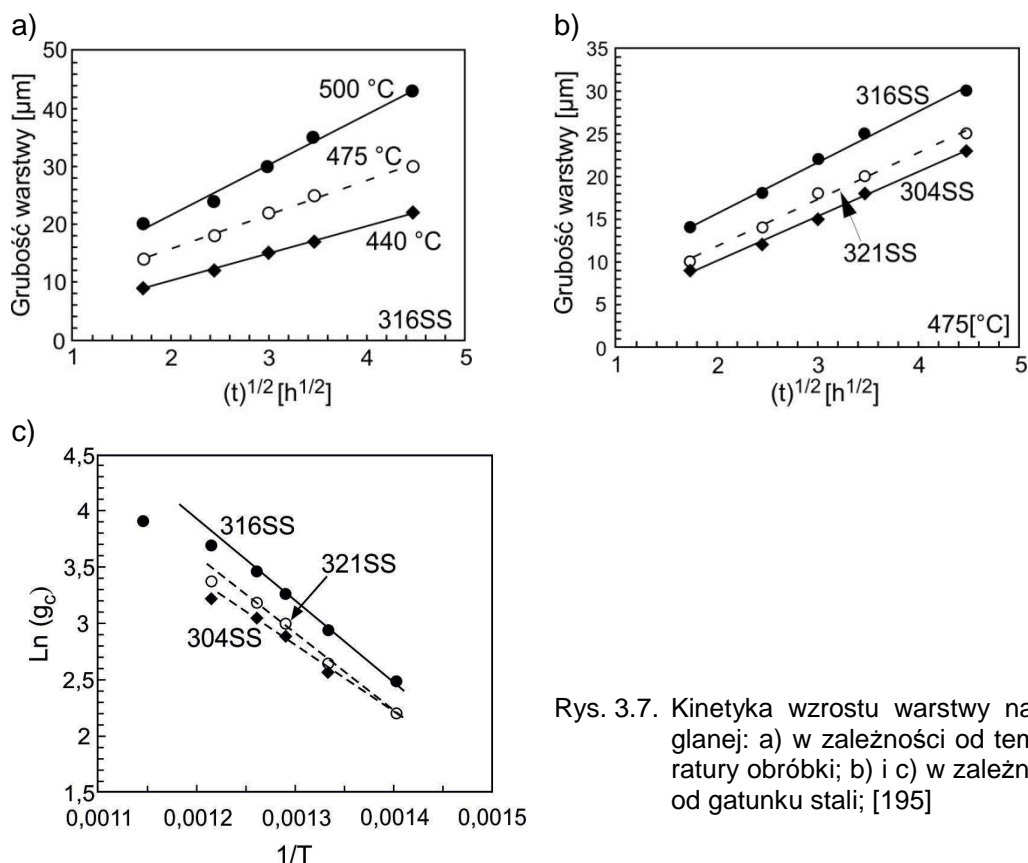
Rys. 3.6. Rozpuszczalność węgla w stali austenitycznej w zależności od temperatury, program CALPHAD [164]

Rozkład zawartości węgla na przekroju warstwy wykazuje takie same cechy charakterystyczne jak rozkład azotu w warstwach azotowanych niskotemperaturowo (rys. 3.3). Wyraźnie widoczne jest plateau od strony powierzchni nawęglanej oraz charakterystyczny wypukły przebieg krzywej, wskazujący na współczynnik dyfuzji zależny od stężenia. Taki rozkład zawartości węgla jest obserwowany zarówno w warstwach nawęglanych gazowo, jak i plazmowo [75,195].

Kinetyka wzrostu warstw zależy od czasu i temperatury obróbki oraz od składu obrabianej stali. Dane dostępne w literaturze dotyczą przede wszystkim kilkudziesięciogodzinnych procesów nawęglania gazowego, w efekcie których otrzymywane warstwy mają grubość w granicach 25–33 μm . Krótkotrwałe procesy prowadzone w warunkach plazmowego nawęglania wykazały bardzo szybki przyrost grubości warstw już w pierwszych godzinach procesu [111]. Badania prowadzono na warstwach uzyskanych w atmosferze argonu z dodatkiem metanu jako nośnika węgla w temperaturze 405°C. Otrzymano w efekcie warstwy o grubości ok. 12 μm . Jednakże badania wykazały, że dalsze wydłużenie procesu prowadzi do znacznie wolniejszego wzrostu warstw, porównywalnego z wynikami prezentowanymi dla warstw nawęglanych gazowo [70]. Znaczna szybkość procesu nawęglania w początkowym okresie procesu plazmowego była także potwierdzona przez innych badaczy [58, 217].

Sun [195] prowadził szczegółowe badania nad kinetyką nawęglania w warunkach obróbki plazmowej. Potwierdził zależność kinetyki wzrostu warstw od czasu i temperatury procesu. Wskazał również na wpływ składu chemicznego stali na szybkość wzrostu warstw. Badania prowadzone były na trzech gatunkach stali austenitycznej o różnej zawartości dodatków stopowych, takich jak Mo i Ti. Dla wszystkich trzech badanych gatunków wzrost

warstw był kontrolowany dyfuzją i można go było opisać II prawem Ficka (rys. 3.7a i b). Wiadac jednak z przedstawionych krzywych, że kinetyka nawęglania zależała także od rodzaju podłoża (rys. 3.7b). Najszybszy wzrost odnotowano w stali z dodatkiem Mo, najmniejszy w stali bez Mo i Ti. Korzystny wpływ Mo na kinetykę wzrostu warstw obserwowano również w procesie niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej [196], choć mechanizm tego oddziaływania nie jest jasny.



Rys. 3.7. Kinetyka wzrostu warstwy nawęglanej: a) w zależności od temperatury obróbki; b) i c) w zależności od gatunku stali; [195]

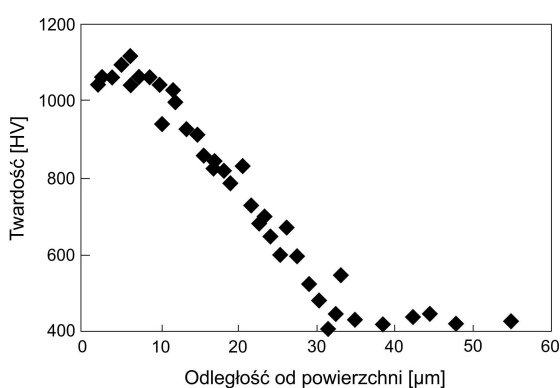
Najsilniejszy wpływ na kinetykę nawęglania wywiera temperatura. Można zaobserwować zmianę kinetyki w okolicach temperatury 530°C (rys. 3.7c). Sun w swoich badaniach [195] stwierdził, że po przekroczeniu temperatury krytycznej kinetyka nawęglania się zmienia i następuje znaczny wzrost szybkości wzrostu warstw (rys. 3.5). Zmiana kinetyki pokrywa się z temperaturą, w której wg Suna obserwuje się pojawianie wydzielań węglkowych obniżających odporność korozyjną warstw.

3.4. Właściwości warstw nawęglanych

Tworzenie warstwy zbudowanej z austenitu nasyconego węglem w istotny sposób wpływa na kształtowanie właściwości stali. Wbudowywanie znacznych ilości węgla wywołuje wzrost naprężeń, które ulegają częściowej relaksacji na drodze odkształceń plastycznych. W warstwach nawęglanych obserwuje się tworzenie charakterystycznego reliefu, będącego efektem odkształceń plastycznych w tworzącej się warstwie. Poziom naprężeń własnych w warstwach nawęglanych

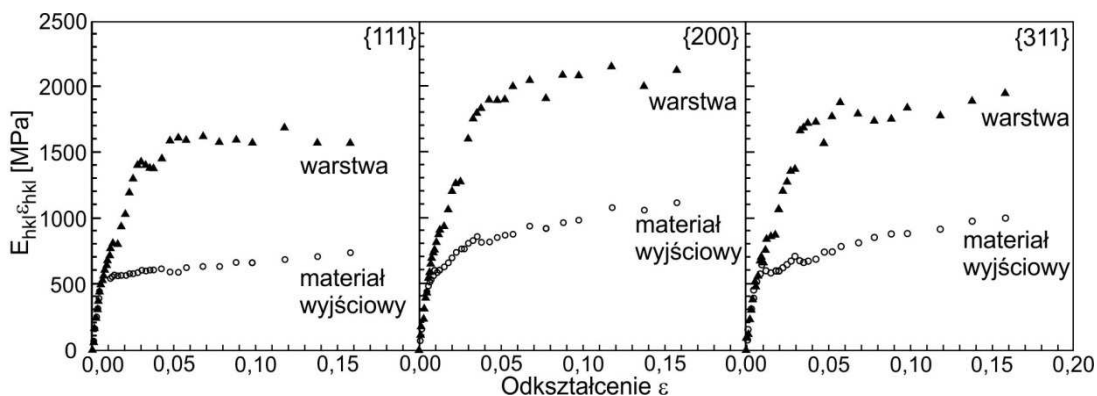
nych wg badań prowadzonych przez Heuera i wsp. [117] wynosi ponad 2 GPa. Wartość ta jest zbliżona do danych podawanych dla azotowanej stali austenitycznej [17, 188].

Według Heuera i wsp. [117] ten wysoki stan naprężeń własnych oraz znaczne zdefektowanie w obrębie tworzącej się warstwy nawęglonej odpowiedzialny jest za wysoką twardość warstw. W warstwach nawęglanych obserwuje się silną korelację między twardością a zawartością węgla (rys. 3.8). Interesujący jest zwłaszcza znaczny wzrost twardości przy przekroczeniu wartości ok. 12%at. węgla. Twardość w tym zakresie znacznie odbiega od wartości będących liniową ekstrapolacją wartości twardości mierzonej poniżej tego stężenia. Autorzy tłumaczą to szczególnym oddziaływaniem znacznej liczby dyslokacji tworzących się w tym zakresie stężeń. Należy jednak również zwrócić uwagę, że jest to zakres stężeń węgla, przy którym obserwuje się wydzielanie węglików [70].



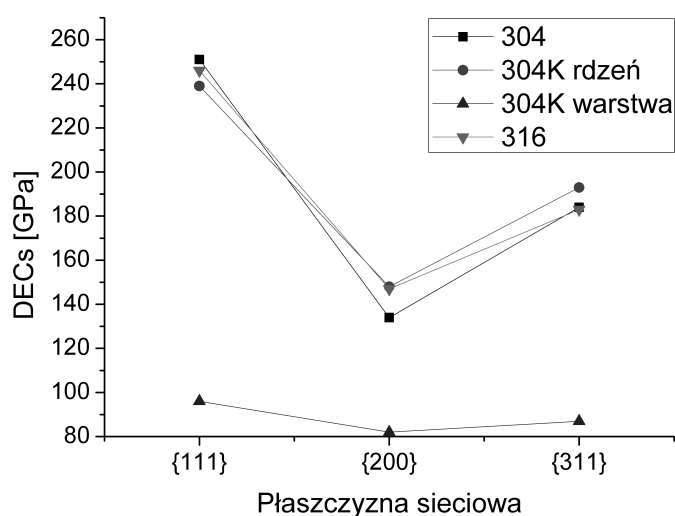
Rys. 3.8. Rozkład twardości na przekroju warstwy nawęglanej [117]

Warstwy nawęglane charakteryzuje także znaczny wzrost właściwości wytrzymałościowych. Badania *in situ* prowadzone metodą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego przez Jonesa i wsp. [126] wykazały wysoką wytrzymałość warstw o zawartości węgla 7,5%at., nawęglonych metodą Kolsterising®. Warstwy wykazywały wytrzymałość trzykrotnie większą niż obrabiana stal austenityczna. Stwierdzono jednocześnie, że umocnienie to zależy od kierunku krystalograficznego. Największe umocnienie obserwowano dla kierunku {200}, najmniejsze dla {111} (rys. 3.9). Średnia wytrzymałość wyznaczona dla warstwy nawęglanej wynosiła ok. 2 GPa. Wartość ta jest w dobrej zgodności z obliczeniami Heura i wsp. [117] dla poziomu naprężeń własnych w warstwach.



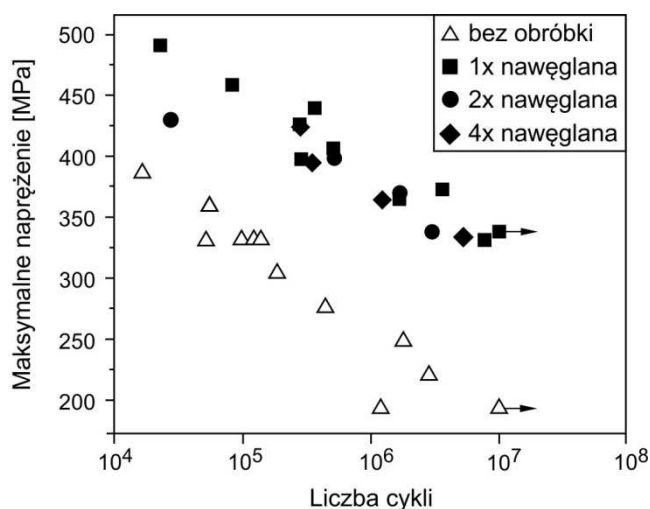
Rys. 3.9. Zależność naprężenia od odkształcenia wyznaczona metodą dyfrakcyjną dla materiału nieobrobionego i po nawęglaniu niskotemperaturowym (Kolsterising®) dla różnych kierunków krystalograficznych [126]

Te same badania prowadzone przez Jonesa i wsp. [126] wykazały bardzo niski moduł sprężystości dla warstw nawęglanych. Na rysunku 3.10 przedstawiono porównanie wartości modułów wyznaczonych metodą dyfrakcji promieniowania synchrotronowego dla materiału nieobrobionego oraz obrobionego i warstwy nawęglanej w zależności od kierunku krystalograficznego. Badania te wykazały ponad dwukrotny spadek wartości modułu w warstwie nawęglanej w porównaniu z materiałem podłoża. Obserwację tę autorzy tłumaczą zwiększaniem liczby defektów strukturalnych, które przyczyniają się zwiększania objętości warstwy. Zgodnie z analizą przedstawioną przez Eshelby'ego [97], prowadzi to do poprawy właściwości sprężystych materiałów.



Rys. 3.10. Zależność dyfrakcyjnego modułu sprężystości (DECs) od kierunku krystalograficznego wyznaczona dla różnych materiałów [126]

Tak znaczna poprawa właściwości sprężystych warstwy może być jedną z przyczyn obserwowanego zwiększenia wytrzymałości zmęczeniowej warstw nawęglanych. Badania prowadzone przez Agarwala i wsp. [4] wykazały znaczny wzrost wytrzymałości zmęczeniowej stali austenitycznej po nawęglaniu prowadzonym metodą opracowaną przez firmę Swagelok (rys. 3.11). Badania prowadzili oni na stali austenitycznej po jedno-, dwu- i czterokrotnym nawęglaniu (tzw. 1 x, 2 x i 4 x nawęglanie). Stwierdzono, że wydłużenie czasu obróbki, które prowadzi do znaczącego zwiększenia grubości warstwy (nawet do 50 μm), nie wywierało zauważalnego wpływu na wytrzymałość zmęczeniową, mimo że w tych warunkach może dochodzić do wydzielania węglików w warstwie nawęglanej. Autorzy tak znaczącą poprawę wytrzymałości zmęczeniowej przypisują wysokiemu poziomowi naprężeń własnych ściskających (> 2GPa), opóźnieniu w mikroodkształceniach plastycznych oraz nieco podwyższonej granicy plastyczności warstw nawęglanych. Podkreślają również, że zmiana właściwości mechanicznych w obrębie warstwy oraz wysoki stan naprężeń własnych spowodowały zmianę mechanizmu inicjacji pęknięć w obszarze powierzchniowym. W nieobrobionej stali austenitycznej inicjacja pęknięć zmęczeniowych zachodzi na powierzchni w miejscu najsilniejszej koncentracji naprężeń rozciągających spowodowanych np. obróbką mechaniczną. W warstwach nawęglanych pęknięcia zarodkują w obrębie warstwy, najczęściej w okolicach defektów strukturalnych, takich jak np. wtrącenia niemetaliczne.



Rys. 3.11. Wytrzymałość zmęczeniowa stali austenitycznej poddanej różnym rodzajom nawęglania wg metody firmy Swagelok [4]

Warstwy nawęglane niskotemperaturowo wykazują również wyraźną poprawę wytrzymałości zmęczeniowej w środowisku korozyjnym [120]. Stwierdzono jednak, że przy oddziaływaniu 0,6 M NaCl wytrzymałość jest lepsza w warstwach cieńszych otrzymanych metodą jednokrotną firmy Swagelok – 1 x. Wielokrotne nawęglanie nie poprawia odporności na zmęczenie w warunkach korozyjnych i jest ono w takich warstwach porównywalne z właściwościami materiału rodzimego.

Nawęglanie niskotemperaturowe stali austenitycznej prowadzi również do poprawy odporności na zużycie tribologiczne [68, 177, 195]. Na warstwach nawęglanych plazmowo stwierdzono znaczne obniżenie współczynnika tarcia – z 0,55 dla stali austenitycznej do 0,15 na obrobionej stali. Obserwowano również zmianę mechanizmu zużycia. W kontakcie ze stalą austenityczną dominował mechanizm adhezyjny, podczas gdy na stali nawęglanej ścierny o umiarkowanym nasileniu [144]. Warstwy nawęglane wykazywały trzy rzędy mniejsze zużycie niż nieobrobiona stal austenityczna [68]. Badania prowadzone na stali nawęglanej gazowo metodą wprowadzoną przez firmę Swagelok [177] wykazały, że kilkukrotne nawęglanie było najkorzystniejsze z punktu widzenia poprawy odporności na zużycie tribologiczne. Warstwy otrzymane w tych warunkach wykazywały wprawdzie bardzo wysoki współczynnik tarcia (na poziomie 0,8–0,9), ale uzyskiwano prawie dwukrotnie niższą szybkość zużycia w porównaniu z warstwami azotowanymi jednokrotnie.

Szczególnie ważna z aplikacyjnego punktu widzenia jest odporność korozyjna nawęglanej stali austenitycznej. Badania prowadzone w wielu ośrodkach wykazały znaczącą poprawę odporności na korozję wżerową i szczelinową [159–160]. Stwierdzono znaczący wzrost potencjału pittingowego dla nawęglanej gazowo stali austenitycznej [159]. W badaniach potencjodynamicznych obserwowano również występowanie znacznie szerszego zakresu pasywnego na warstwach nawęglanych w porównaniu ze stalą nieobrobioną [144]. Badania prowadzone na warstwach nawęglanych metodą PIII w metanie wykazały jednak pogorszenie odporności korozyjnej w porównaniu z materiałem podłoża [111]. Autorzy stwierdzali obecność znacznej liczby wżerów, głównie zlokalizowanych po granicach ziaren. Pogorszenie odporności korozyjnej w przypadku tak otrzymanych warstw przypisano obecności wydzieleni węglanowych w obszarze przy powierzchniowej warstwy nawęglanej.

3.5. Nawęglanie niskotemperaturowe ferrytycznej stali odpornej na korozję

Literatura dotycząca nawęglania niskotemperaturowego stali o osnowie ferrytycznej jest bardzo ograniczona. Michal i wsp. [165] prowadzili badania na procesem formowania warstwy nawęglanej na stali ferrytycznej oraz na stali austenitycznej ze znaczną ilością ferrytu będącego efektem wcześniejszej obróbki plastycznej. Stwierdzili oni, że w tym ostatnim przypadku po procesie nawęglania wytworzona została warstwa o grubości ok. 23 μm , która w całości była zbudowana tylko z węglowej fazy S_c . Węgiel, podobnie jak austenit, spowodował ponowną przemianę ferrytu w austenit. Natomiast badanie nawęglania stali ferrytycznej wykazało utworzenie w analogicznych warunkach warstwy o grubości maksymalnie 12 μm . Rozkład węgla na przekroju warstwy nie wykazywał cech charakterystycznych dla warstw dyfuzyjnych uzyskanych w warunkach, gdy współczynnik dyfuzji jest zależny od stężenia, jak w przypadku warstw zbudowanych z fazy S węglowej lub azotowej. Stężenie węgla na powierzchni wynosiło ok. 10%at. Badania składu fazowego warstwy nawęglonej wykazały obecność tylko refleksów od ferrytu, które były przesunięte w kierunku małych kątów 2Θ , co świadczy o wzroście stałej sieciowej ferrytu o ok. 0,3%. Badania prowadzone przez Scheuera i wsp. [182] na stali martenzytycznej nawęglanej plazmowo wykazały podobną budowę fazową warstw. Autorzy przypisali zarejestrowane refleksy dyfrakcyjne obecności „poszerzonego ferrytu” (α_c), tak jak to ma miejsce w azotowanej stali ferrytycznej. Obserwowali jednocześnie obecność węgla Fe_3C . Stwierdzono wpływ potencjału węglowego na grubość otrzymanych warstw [183]. Zwiększenie zawartości metanu spowodowało też podwyższenie ich twardości powierzchniowej.

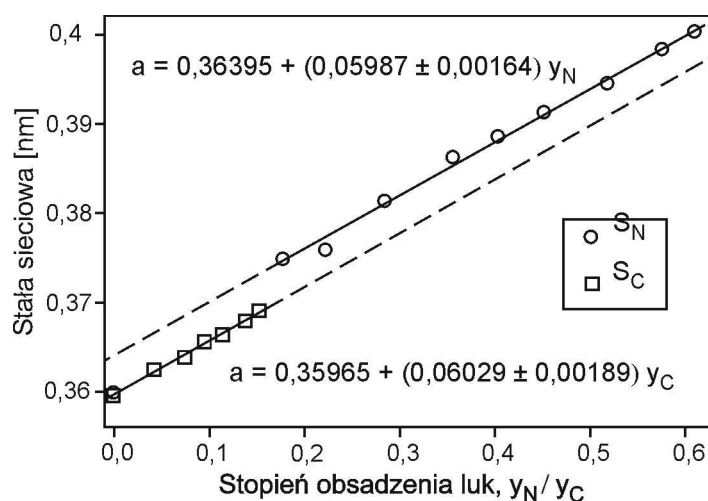
Jak wynika z prowadzonych badań, formowanie warstwy nawęglonej na stali ferrytycznej lub martenzytycznej jest znacznie wolniejsze niż w przypadku nawęglania stali austenitycznej. Jest to o tyle interesujące, że współczynnik dyfuzji pierwiastków międzywęzłowych w takiej stali jest 500–600 razy większy niż w austenicie w temperaturze 477°C [64]. Obserwuje się również większą skłonność do tworzenia węglików. Może to świadczyć o tym, że zahamowanie tworzenia węglików w ferrycie ze względu na kinetykę musi być znacznie bardziej problematyczne niż w austenicie, co sugerowałoby konieczność obniżenia temperatury obróbki o ok. 50–100 K. Warstwy zbudowane z poszerzonego węglem ferrytu osiągają podobne zawartości węgla jak faza S_c , natomiast nie znajduje to znaczącego odbicia we wzroście stałej sieciowej tej fazy. Rozkład węgla na przekroju warstwy również nie wykazuje cech charakterystycznych dla dyfuzji w warunkach, gdy współczynnik dyfuzji zależy od stężenia. Wyjaśnienie tych zjawisk wymaga jednak dalszych badań.

4. Węglazotowanie niskotemperaturowe

4.1. Porównanie węglowej i azotowej fazy S

Procesy niskotemperaturowego azotowania i nawęglania stali austenitycznej prowadzą do uzyskania warstw zbudowanych z fazy S („poszerzonego austenitu”), opartej odpowiednio albo na azocie, albo na węglu. Obie fazy mają podobne cechy charakterystyczne, tj. taką samą strukturę krystaliczną A1 jak austenit, wykazują szeroki zakres rozpuszczalności pierwiastków międzywęzłowych (węgla i azotu), charakteryzuje je wysoka twardość i dobra odporność na korozję. Można jednak wskazać szereg istotnych różnic.

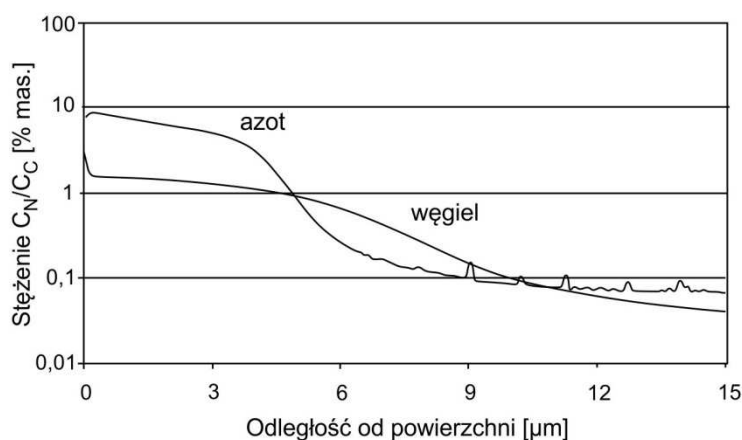
Szczegółowe badania nad rozpuszczalnością azotu i węgla w fazie S prowadzili Christiansen i wsp. [74, 121]. Otrzymane przez nich fazy były efektem równowagowego azotowania lub nawęglania prowadzonego w warunkach obróbki gazowej. Na rysunku 4.1 porównano zmiany wielkości stałej sieciowej węglowej i azotowej fazy S w zależności od stężenia obu pierwiastków. Jak widać, zakres rozpuszczalności węgla w fazie S_C jest znacznie mniejszy niż zakres rozpuszczalności azotu. Oba te pierwiastki jednak wzajemnie się uzupełniają. W obu przypadkach istnieje ścisła zależność stałej sieciowej od zawartości węgla lub azotu.



Rys. 4.1. Zależność stałej sieciowej fazy S od zawartości pierwiastka międzywęzłowego – węgla lub azotu [74]

Porównanie wyników otrzymanych przez Christiansena i wsp. [74] z danymi literaturowymi dotyczącymi stałych sieciowych węglowej i azotowej fazy S uzyskanych metodą obróbki plazmowej jest bardzo trudne. Dane otrzymane przez Christiansena dotyczyły fazy S o jednakowej w objętości próbki zawartości węgla lub azotu. Dodatkowo autorzy zastosowali wygrzewanie w celu wyrównania stanów naprężeń. Dane dotyczące obróbki plazmowej odnoszą się do warstw gradientowych o znacznych naprężeniach własnych. Dlatego zarówno wyznaczenie stałej sieciowej, jak i pomiar zawartości węgla lub azotu są obarczone błędem. Niemniej jednak porównując dane uzyskane z literatury z wynikami Christiansena, można stwierdzić ich dość dobrą zgodność. Szerokie badania porównawcze węglowej i azo-

towej fazy S otrzymanej na drodze implantacji jonowej przez „zanurzenie” w plazmie (ang. *Plasma Immersed Ion Implantation – PIII*) prowadzili Blawert i wsp. [58]. Porównując rozkład obu pierwiastków na przekroju poprzecznym warstw, można zauważyć, że mają one podobny charakterystyczny przebieg (rys. 4.2). Od strony powierzchni widoczne jest plateau w obszarze małej zmienności stężenia pierwiastków międzywęzłowych. Po nim pojawia się obszar stopniowego spadku do wartości ich stężenia w osnowie. W warstwie azotowanej spadek ten jest znacznie bardziej stromy, co wynika z zakresu granicznych rozpuszczalności azotu w fazie S_N . Na obu krzywych można zauważyć charakterystyczny obszar wypukły wskazujący na wzrost kontrolowany dyfuzją, ale dla współczynnika dyfuzji zależnego od stężenia oraz obszar wklęsły charakterystyczny dla wzrostu warstw, gdy współczynnik dyfuzji zależy od temperatury. W pokazanym przykładzie maksymalna zawartość pierwiastków jest różna, węgla znacznie mniejsza niż azotu, ale wielkości te trudno porównać ze względu na nieporównywalność atmosfer stosowanych do obróbki. Podobnie wygląda sprawa grubości wnikania pierwiastków. W przedstawionym przykładzie jest znacznie większa dla węgla niż dla azotu mimo takiego samego czasu obróbki. Ale o zasięgu wnikania decyduje również stężenie pierwiastka międzywęzłowego na powierzchni (podaż z atmosfery), co jest również nieporównywalne dla obu atmosfer. Niemniej jednak z danych literaturowych wynika, że penetracja węgla jest znacznie szybsza niż azotu [58]. W obu przypadkach, jak to już wspomniano wcześniej, współczynniki dyfuzji zarówno węgla, jak i azotu znacznie przekraczają wartości współczynników dyfuzji obu tych pierwiastków w austenicie w danej temperaturze.



Rys. 4.2. Rozkład zawartości azotu i węgla na przekroju azotowanej i nawęglanej stali austenitycznej [58]

Zgodnie z badaniami Blawerta i wsp. [58] naprężenia występujące w obu warstwach, będące efektem przesylenia, objawiają się również różnymi gęstościami defektów strukturalnych. W badanych warunkach otrzymano fazę S (węglową i azotową) o stałych sieciowych, odpowiednio, 3,673 i 3,874 nm oraz o gęstości błędów ułożenia α wynoszącej, odpowiednio, 0,042 i 0,167. Gęstość błędów ułożenia wyznaczona dla nieobrobionej stali austenitycznej wynosiła 0,020. Zwiększanie liczby błędów ułożenia wiąże się z wysokimi naprężeniami w warstwie wywołanymi znacznym przesyleniem. Znacznie większe naprężenia są generowane przy formowaniu warstwy na bazie azotu niż węgla, co wynika z różnic w roz-

puszczalności obu pierwiastków w fazie S, a tym samym z istotnie zróżnicowanego powiększenia stałej sieciowej austenitu. Zgodnie z teorią przedstawioną przez Blawerta i wsp. [58] faza S_N ma błędy ułożenia co sześć warstw atomowych, podczas gdy węglowa faza S_C co 24 warstwy atomowe.

Z różnicą w poszerzeniu komórki węglowej i azotowej fazy S wiążą się również różnice we właściwościach magnetycznych obu faz. Faza na bazie azotu jest ferromagnetyczna, co potwierdzono różnorodnymi metodami badawczymi [17, 58, 78, 163, 169]. Natomiast faza S_C jest niemagnetyczna. Według Blawerta i wsp. [58] zawartość pierwiastków międzywęzłowych powyżej 5%mas. powoduje takie odkształcenie sieci, które wywołuje zmianę właściwości magnetycznych, brak jest jednak fizycznego wyjaśnienia tego zjawiska. Niemniej obserwuje się obecność magnetycznych i niemagnetycznych obszarów w warstwach tylko azotowanych. Obszar niemagnetyczny występuje na przejściu od warstwy azotowanej do rdzenia i charakteryzuje się zawartością azotu nieprzekraczającą 4%mas. Szybkość wzrostu tej warstwy jest bardzo wolna i odpowiada szybkości dyfuzji azotu w austenicie [17, 132].

W literaturze brak jest informacji wiążącej jednoznacznie wzrost stałej sieciowej fazy S z jej właściwościami użytkowymi. Można jednak znaleźć następujące informacje:

1. Faza S_N , którą charakteryzują znacznie większe wartości stałej sieciowej, wykazuje również znacznie wyższą twardość niż faza S_C . W zależności od zawartości azotu przedstawiane w literaturze twardości fazy S_N wahają się w granicach 1600–2200 HV, podczas gdy faza S_C osiąga twardość rzędu 1000–1100 HV [17, 75].

2. Szybkość wzrostu warstwy zbudowanej z fazy S_C jest prawie dwa razy większa niż warstwy z fazą S_N przy tych samych parametrach procesu (temperatura i czas). Z praktycznego punktu widzenia pozwala to uzyskać w krótszym czasie warstwy o znacznie większej grubości. Dla obu typów warstw występuje temperatura, w której następuje zmiana kinetyki ich wzrostu spowodowana najprawdopodobniej wydzielaniem związków na bazie węgla lub azotu. Dla warstw azotowanych temperatura ta wynosi ok. 430°C [17, 196], natomiast dla warstw nawęglanych ok. 470°C [2].

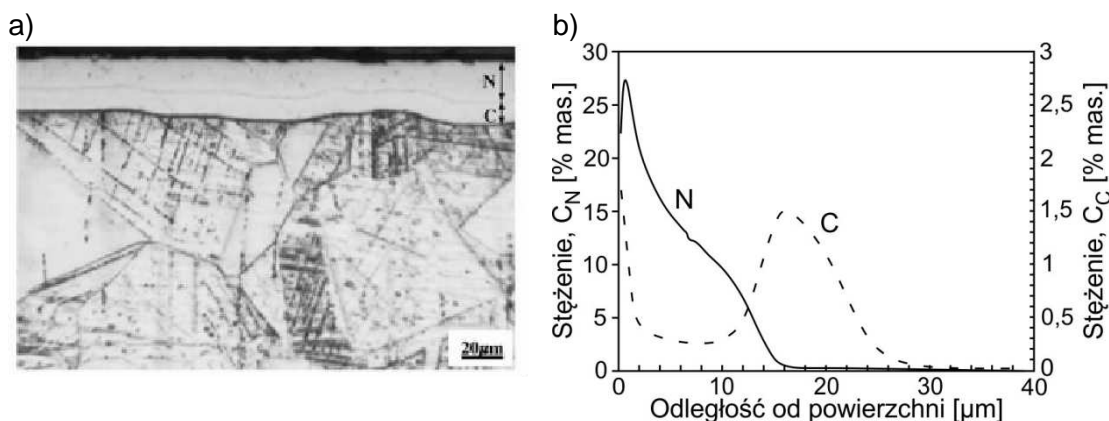
3. Odporność korozyjna fazy S_C w roztworach kwaśnych jest lepsza i porównywalna z austenitem. Natomiast faza S_N wykazuje bardzo dobrą odporność na korozję pittingową, co wiąże się z oddziaływaniem azotu na spowolnienie rozpuszczalności pierwiastków stopowych w warunkach pracy ogniwa korozyjnego [149, 184].

4. Odporność na zużycie tribologiczne obu faz jest porównywalna. Faza S_N wykazuje nieco mniejszą szybkość zużycia, lecz równocześnie warstwy zbudowane z fazy S_C otrzymane w tym samym czasie i temperaturze mają większą grubość, co umożliwia zastosowanie większych obciążeń w kontakcie tribologicznym.

4.2. Formowanie warstwy węgloazotowanej na stali austenitycznej

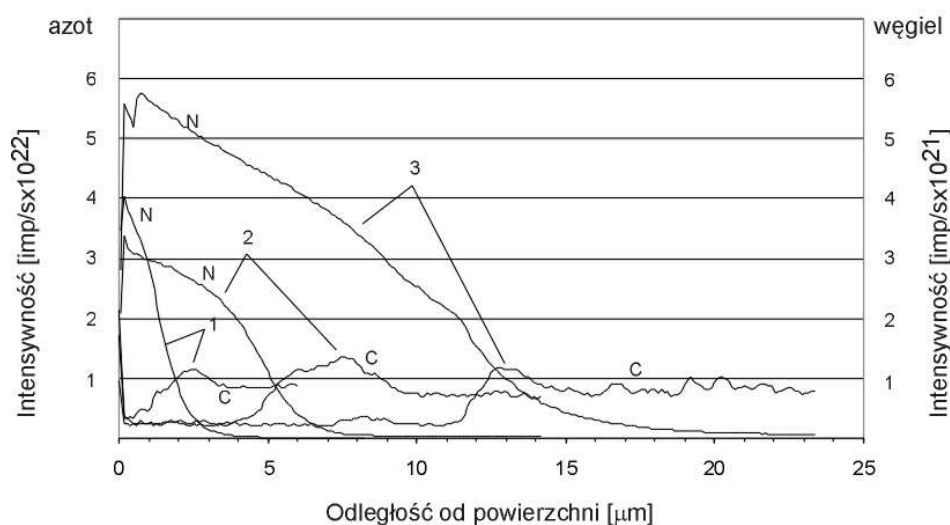
Jak wynika z porównania warstw otrzymywanych w procesie niskotemperaturowego nawęglania lub azotowania, wykazują one zarówno zalety, jak i wady, ale oba rodzaje proce-

sów pozwalają na poprawę właściwości mechanicznych stali austenitycznej bez pogorszenia jej odporności korozyjnej. Szczególnie interesujące z praktycznego punktu widzenia rezultaty otrzymano, stosując proces jednoczesnego azotowania i nawęglania niskotemperaturowego. Tworząca się w tych warunkach warstwa ma specyficzną strefową budowę, która zadecydowała o szerokich możliwościach aplikacyjnych takiej obróbki. Typową mikrostrukturę warstwy węглоazotowanej, w połączeniu z profilem rozkładu węgla i azotu na przekroju warstwy, pokazano na rys. 4.3.



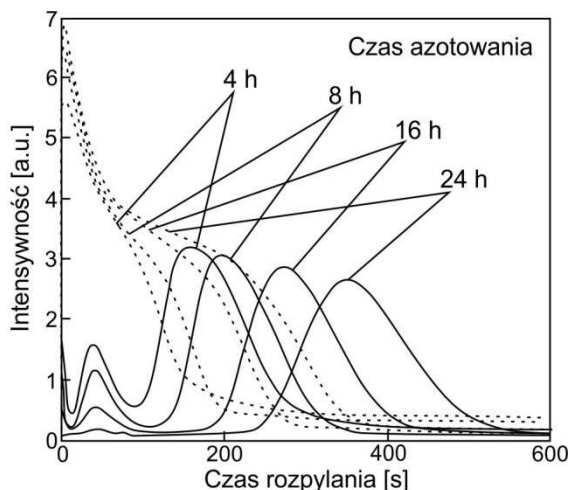
Rys. 4.3a). Mikrostruktura warstwy węглоazotowanej stali austenitycznej; b) rozkład zawartości azotu i węgla na przekroju azotowanej i nawęglanej stali austenitycznej [198]

Cechą charakterystyczną takich warstw jest obecność dwóch stref. Jedna zbudowana jest z azotowej fazy S_N i znajduje się od strony obrabianej powierzchni. Druga, znajdująca się pod nią, jest zbudowana z węglowej fazy S_C , co potwierdziły jednoznacznie badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej prowadzone kolejno na fragmentach warstw odsłanianych metodą szlifowania [68]. Podczas formowania warstwy dochodzi do szybszej dyfuzji węgla ze względu na jego promień atomowy oraz większy współczynnik dyfuzji niż w przypadku azotu. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że nie dochodzi do tworzenia w takich warunkach warstwy austenitu azotowego z rozpuszczonym węglem. Wprawdzie w literaturze opisano zjawisko tworzenia się fazy S na bazie i węgla i azotu [71], ale jego istnienie nie zostało przekonująco potwierdzone. Zgodnie z istniejącą hipotezą „pułapkowania” [59] tworzenie azotowej fazy S w warunkach węглоazotowania jest efektem silnego związania azotu w obszarze przypowierzchniowym na skutek jego powinowactwa do chromu. Ze względu na zablokowanie wszystkich „pułapek” azotem węgiel może swobodnie dyfundować, nie będąc wiązany przez chrom, tak jak to ma miejsce podczas nawęglania stali austenitycznej. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, obserwowany przez wielu badaczy [17, 85], że nawet w warunkach azotowania bez dodatku nośnika węgla do atmosfery obróbczej dochodziło do „wypychania” węgla, stanowiącego składnik obrabianej stali, z obszaru tworzącej się warstwy zbudowanej z fazy S_N (rys. 4.4). Współistnienie węgla i azotu w roztworze jest natomiast obserwowane w obrębie strefy wykazującej właściwości niemagnetyczne, gdzie zawartość pierwiastków międzywęzłowych nie przekracza 4%mas.



Rys. 4.4. Rozkład zawartości azotu i węgla w warstwie azotowanej stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania gazowego: 1 – $T_A = 400^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 5$ h; 2 – $T_A = 475^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 4$ h; 3 – $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 4$ h; SIMS [17]

Szczegółowe badania nad dyfuzją azotu i węgla w warstwach węglazotowanych przedstawili Tsujikawa i wsp. [203, 205]. W prowadzonych przez nich doświadczeniach stosowano różne sekwencje procesu azotowania i nawęglania, badając ich wpływ na rozkład pierwiastków międzywęzłowych. Stwierdzono, że niezależnie od tego, czy wprowadzanie węgla i azotu realizowano jednocześnie, czy też w osobnych procesach – najpierw wprowadzany był jeden z pierwiastków a potem drugi – obserwowano tworzenie dwustrefowej warstwy o sekwencyjnym układzie azotowej i węglowej fazy S, tak jak to pokazano na rys. 4.3. Należy jednak stwierdzić, że obserwowano również pewne różnice w rozkładzie węgla i azotu w zależności od typu sekwencji procesów. Jeżeli jako pierwszy prowadzony był proces nawęglania, wtedy rozkład węgla po azotowaniu wykazywał dwa obszary koncentracji tego pierwiastka na przekroju poprzecznym warstwy. Jeden, o mniejszym stężeniu węgla, w pierwszym obszarze malejącej zawartości azotu (rys. 4.5), a drugi, o większym stężeniu, pod warstwą azotowaną. W miarę wydłużania czasu azotowania pierwszy z obszarów stopniowo ubożał w węgiel. Drugi z obszarów natomiast przesuwał się w głąb materiału w miarę narastania warstwy azotowanej. Należy również zauważyć, że w każdym z procesów obserwowano podwyższoną koncentrację węgla przy powierzchni. Zgodnie z badaniami prowadzonymi metodą dyfrakcji rentgenowskiej w obszarze przypowierzchniowym obserwowano pojawianie się węglików chromu. Autorzy [203, 205] stwierdzają jednocześnie, że wydłużenie procesu azotowania powodowało rozpuszczanie się tych węglików. Obecność węglików w warstwie podpowierzchniowej stwierdzali również inni badacze [2], co może tłumaczyć podwyższoną zawartość węgla widoczną w tym obszarze na krzywych rozkładu pierwiastków.

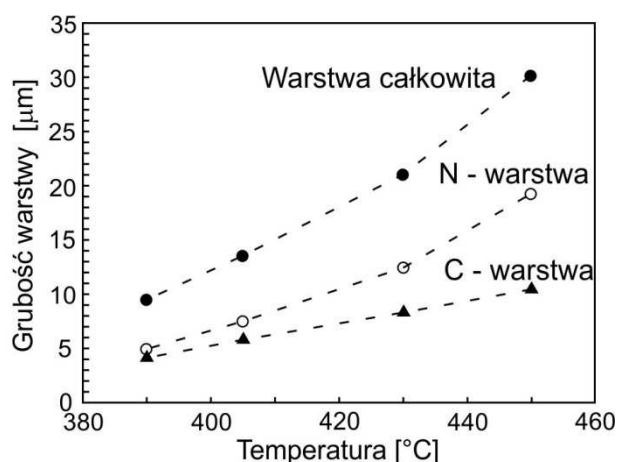


Rys. 4.5. Rozkład zawartości azotu (linia przerywana) i węgla (linia ciągła) w WW najpierw nawęglanej (4 h), a następnie azotowanej w różnym czasie stali austenitycznej; GDOES [203]

Badania Suna i Harumana [198] nad wpływem zawartości metanu na formowanie warstwy węglonazotowanej wykazały, że przy zawartości metanu w atmosferze ok. 2%obj. warstwa węglonazotowana jest zdominowana przez strefę zbudowaną z fazy S_N . Wzrost zawartości metanu powodował zwiększenie grubości strefy zbudowanej z fazy S_C . Jednakże przy zawartości metanu ok. 10%obj. nie obserwowano istotnego przyrostu grubości strefy nawęglonej i jednocześnie następowało zmniejszenie grubości strefy azotowanej, w efekcie czego całkowita grubość warstwy uległa zmniejszeniu. Autorzy tłumaczą to zmniejszeniem liczby luk międzywęzłowych dostępnych dla azotu, co prowadzi do spowolnienia jego dyfuzji. Obserwowano jednak, że warstwa azotowana wytworzona w atmosferze bogatej w metan wykazuje obniżoną odporność korozyjną, co zdaniem autorów wynika ze zwiększania aktywności azotu na skutek wzrastającej zawartości wodoru pochodzącego z metanu. To wg wcześniejszych obserwacji faworyzuje tworzenie azotków chromu w warstwie azotowanej [91]. Dalsze badania porównawcze Souzy i wsp. [192] nad warstwami azotowanymi i węglonazotowanymi wykazały w przypadku tych ostatnich znaczną poprawę jednorodności warstwy na powierzchni obrabianej. Stwierdzili oni, że warstwy węglonazotowane charakteryzuje większa równomierność grubości i zminimalizowanie efektu krawędziowego charakterystycznego dla warstw azotowanych plazmowo na stali austenitycznej.

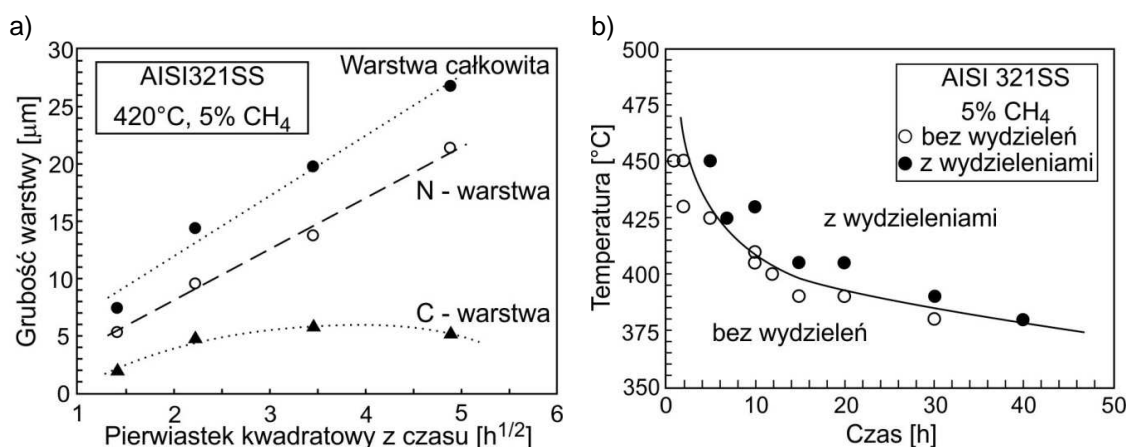
Wzrost temperatury obróbki, tak jak w przypadku warstw tylko azotowanych czy tylko nawęglanych, wpływa na zwiększenie grubości warstw. Sun i Haruman [198] obserwowali, że ze wzrostem temperatury rośnie zarówno grubość strefy nawęglonej, jak i azotowanej, prowadząc do znacznego wzrostu grubości całej warstwy (rys. 4.6). Z przedstawionych rezultatów badań wynika, że ok. temperatury 430°C następuje wyraźne zwiększenie grubości warstwy azotowanej. Ta obserwacja pokrywa się z wcześniejszymi badaniami kinetyki wzrostu warstw azotowanych, świadczącymi o tym, że w pobliżu tej temperatury następowało znaczne przyspieszenie wzrostu warstw, pokrywające się z zakresem temperatury wydzielania azotków w azotowanych warstwach wierzchnich [17, 196]. Obserwowano, że w temperaturze 450°C następowało wydzielanie azotków CrN i Cr_2N (ewentualnie węglonazotków)

w obszarze przypowierzchniowym strefy azotowanej [198], choć jak wspomniano wcześniej, niektórzy badacze wskazują na możliwość wydzielenia również węglików chromu [2, 205].



Rys. 4.6. Grubość WW węglazotowanej stali austenitycznej w atmosferze zawierającej 5% CH_4 w zależności od temperatury procesu [198]

Wzrost obu stref w warstwie węglazotowanej jest kontrolowany dyfuzją, co potwierdziły badania Suna i Harumana [198]. Stwierdzono liniową zależność grubości od pierwiastka kwadratowego z czasu (rys. 4.7a). Jedynie w przypadku strefy nawęglanej przy znaczącym wydłużeniu czasu obróbki obserwowano spadek jej grubości. Autorzy tłumaczą obserwowane zjawisko wydłużeniem drogi dyfuzji dla węgla na skutek wzrastającej grubości warstwy azotowanej. Autorzy zwracają również uwagę na fakt, że wydłużenie czasu obróbki prowadzi do wydzielenia azotków w strefie azotowanej. Opracowali oni krzywą t-T dla warstw węglazotowanych (rys. 4.7b), na podstawie której można dobrać taką kombinację czasu i temperatury procesu, przy której nie pojawiają się wydzielenia azotkowe.

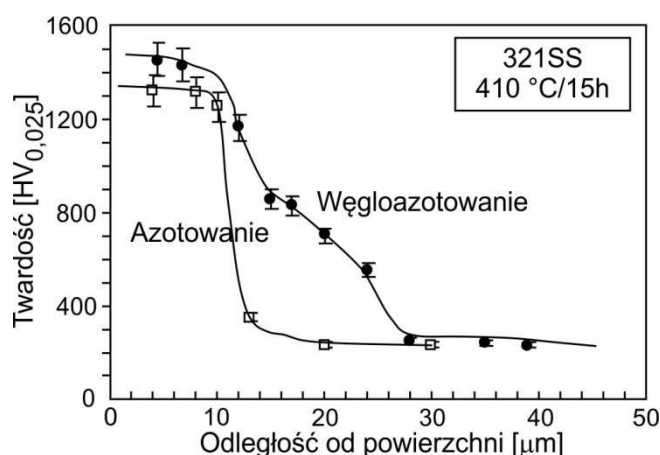


Rys. 4.7a. Grubość WW węglazotowanej stali austenitycznej w zależności od czasu azotowania, $T_{\text{NA}} = 420^\circ\text{C}$, 5% NH_3 ; krzywa T-t dla warstw węglazotowanych w atmosferze z dodatkiem 5% NH_3 [198]

4.3. Właściwości warstw węглоazotowanych

Tworzenie warstwy typu dupleks na stali austenitycznej ma korzystny wpływ na jej właściwości użytkowe. Stwierdzono, że warstwy te charakteryzuje korzystniejszy rozkład twardości niż warstwy tylko azotowanej [197]. Porównując rozkład twardości dla warstw azotowanych i węглоazotowanych, można zaobserwować, że tworzenie podwarstwy węglowej zmniejsza gradient twardości typowy dla warstw tylko azotowanych (rys. 4.8).

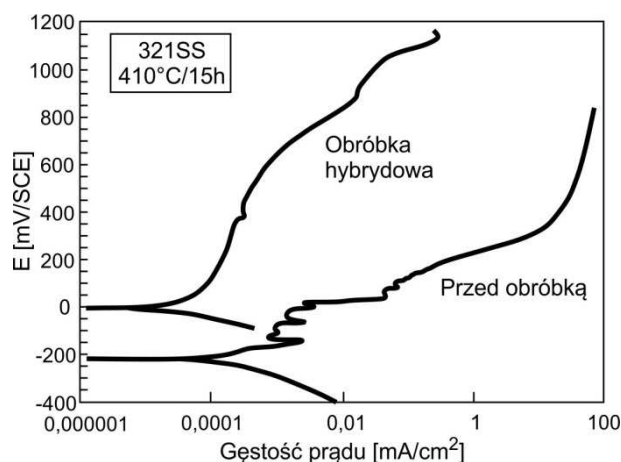
Warstwy węглоazotowane wykazują też lepszą odporność na zużycie tribologiczne niż warstwy tylko azotowane lub tylko nawęglane [68, 71]. Stwierdza się, również, że temperatura obróbki ma niewielki wpływ na wielkość zużycia przez tarcie [68], podobnie jak to obserwuje się dla azotowanej stali austenitycznej [17]. Badania nad odpornością na fretting warstw węглоazotowanych [146] wykazały ich dodatni wpływ na zmniejszenie wielkości zużycia oraz na zmianę jego mechanizmu z adhezyjnego na ścierny. Efekt ten również był obserwowany podczas badań prowadzonych w środowisku korozyjnym.



Rys. 4.8. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej i węглоazotowanej [197]

Proces węглоazotowania ma również pozytywny wpływ na odporność korozyjną stali austenitycznej, choć wyniki przedstawiane w literaturze są niejednoznaczne. Z badań Abd El-Rahmana i wsp. [1] wynika, że wydłużenie czasu obróbki metodą PIII powoduje pogorszenie odporności korozyjnej warstw węглоazotowanych. Natomiast Sun i Haruman [197] stwierdzili wyraźną poprawę odporności korozyjnej warstw węглоazotowanych plazmowo w temperaturze 410°C w porównaniu z nieobrobioną stalą austenityczną (rys. 4.9). Dobrą odporność korozyjną węглоazotowanej stali austenitycznej wykazali również Buhagiar i wsp. [68]. Stal węглоazotowana w temperaturze 425°C wykazywała odporność zbliżoną do materiału rodzimego, podczas gdy obróbka w temperaturze 450°C wyraźnie ją pogarszała.

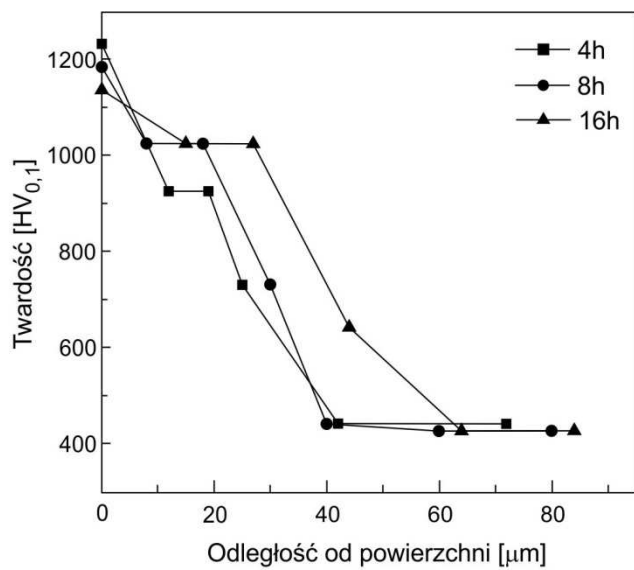
Brak jest w literaturze opisu szczegółowych badań nad zagadnieniem odporności korozyjnej warstw węглоazotowanych, ale z dostępnych danych wynika, że temperatura i związany z nią proces wydzielania azotków są podstawowymi przyczynami pogorszenia odporności korozyjnej warstw, podobnie jak to obserwowano w przypadku warstw tylko azotowanych. Ze względu na lepszą stabilność temperaturową fazy S_C na bazie węgla za odporność korozyjną odpowiedzialna jest przede wszystkim jakość strefy azotowanej zbudowanej z fazy S_N .



Rys. 4.9. Krzywe potencjodynamiczne stali austenitycznej nieobrobionej i po obróbce węglonitrowania [197]

4.4. Węglonitrowanie ferrytycznej stali odpornej na korozję

Z przeglądu literatury wynika, że tematyka węglonitrowania stali ferrytycznej jest bardzo mało zbadana. Większość wyników badań przedstawianych w literaturze dotyczy obróbki utwardzanej wydzieleniowo stali 17-4PH. Yan i wsp. [223–225] w badaniach nad procesem plazmowego węglonitrowania nie stwierdzili obecności strefowej budowy warstw dyfuzyjnych, tak jak to ma miejsce podczas obróbki stali austenitycznej. Wykazali natomiast obecność „poszerzonego ferrytu” w warstwie węglonitrowanej. W swoich analizach ograniczyli się tylko do badań dyfrakcyjnych warstwy przypowierzchniowej. Nie wiadomo więc, co tworzy się na granicy z podłożem. Oprócz „poszerzonego ferrytu” stwierdzili w warstwach obecność azotków żelaza Fe_4N oraz chromu CrN mimo relatywnie niskiej temperatury procesu (430°C). Jak wynika z wcześniejszych badań nad azotowaniem stali ferrytycznej, tworzenie azotków obserwuje się już w nawet bardzo niskiej temperaturze obróbki [21]. Efekt ten jest więc obserwowany również podczas węglonitrowania. Warstwy wykazywały odporność korozyjną zbliżoną do materiału podłoża. Wydłużenie czasu obróbki powodowało wzrost głębokości warstwy, lecz jednocześnie następowało obniżenie ich odporności korozyjnej w efekcie intensyfikacji procesu wydzielania faz bogatych w chrom. Autorzy stwierdzili zachodzenie procesu rozpadu „poszerzonego ferrytu” na ferryt oraz azotek chromu CrN . Otrzymane warstwy charakteryzowała wysoka twardość na powierzchni, rzędu 1200 HV (rys. 4.10). Rozkład twardości na przekroju warstwy cechował dość duży gradient wartości, właściwy dla warstw azotowanych. Nie obserwowano typowego dla warstw węglonitrowanych na stali austenitycznej łagodniejszego przejścia do twardości rdzenia. Podobny rozkład twardości uzyskali inni badacze [171] na warstwach węglonitrowanych w cieczy.

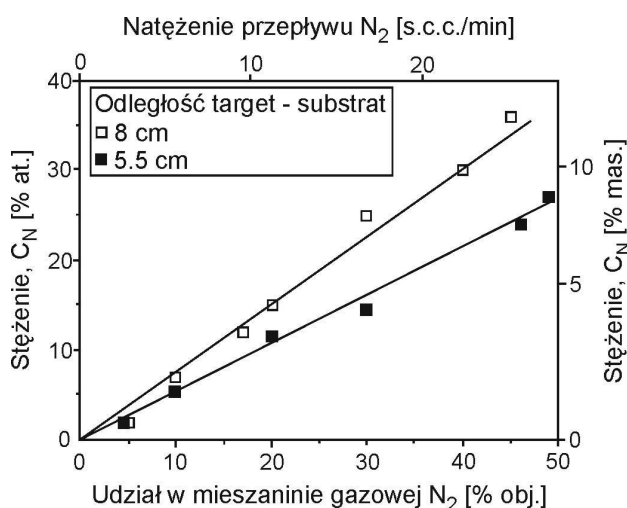


Rys. 4.10. Rozkład twardości na przekroju poprzecznym WW węglonitowanej stali 17-4PH w temperaturze 430°C [225]

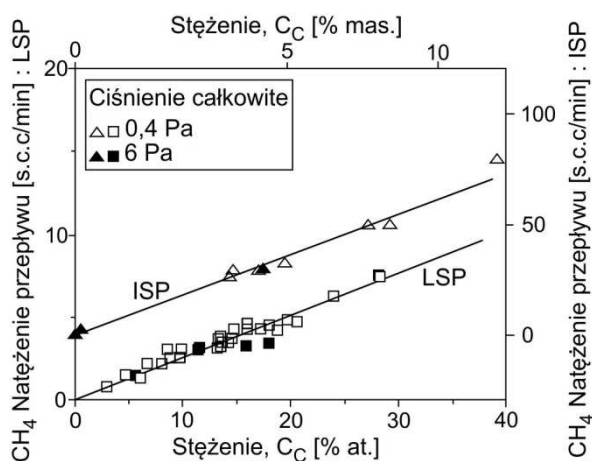
5. Otrzymywanie powłok z fazy S metodami fizycznymi

5.1. Mikrostruktura powłok z fazy S

Interesującym przykładem obróbki niskotemperaturowej wykorzystującej specyficzne właściwości fazy S jest osadzanie powłok z tej fazy metodą rozpylania magnetronego. Otrzymanie tego typu powłok potwierdzono w wielu pracach dotyczących tego zagadnienia [57, 63, 89, 127, 180, 202]. Badania te wykazały możliwość otrzymywania fazy S o szerokim zakresie stężeń azotu oraz węgla, potwierdzając jej roztworowy charakter. Szczególnie istotna jest tu łatwość sterowania zawartością pierwiastka międzywęzłowego przez regulację składu atmosfery obróbkowej. Na rysunkach 5.1 i 5.2 pokazano zależności zawartości azotu i węgla od zawartości gazu aktywnego w atmosferze obróbkowej, prezentowane przez różnych badaczy. Z przedstawionych danych wynika, że ze wzrostem zawartości azotu w atmosferze dochodzi do stopniowego nasycania powłoki azotem. Niektórzy badacze wskazują również na zmianę kinetyki nasycania azotem przy zawartości azotu w powłoce ok. 10 lub 25%at.

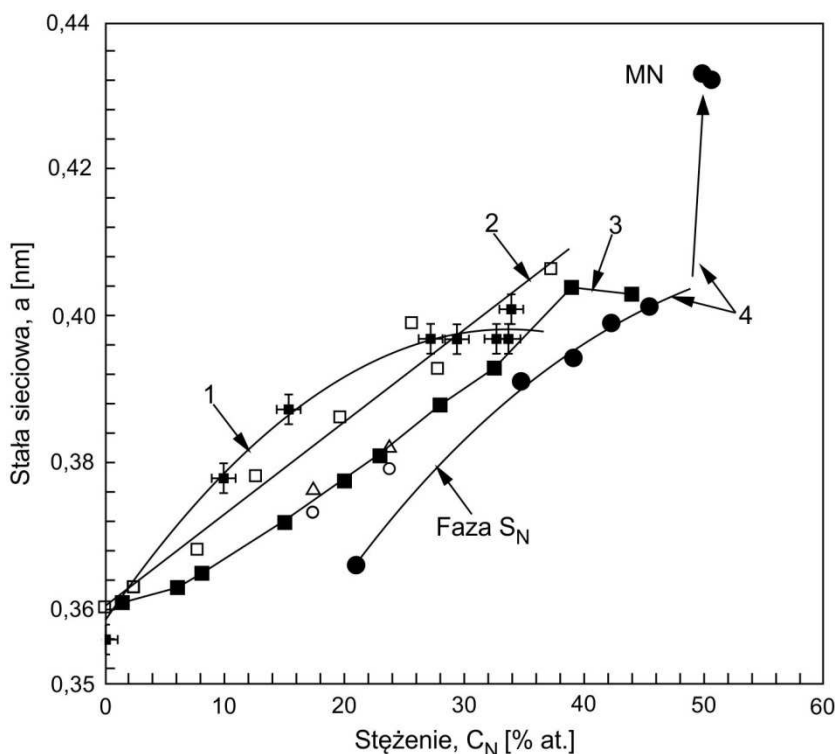


Rys. 5.1. Zależność zawartości azotu w powłoce od jego udziału w gazie roboczym [63]



Rys. 5.2. Zależność zawartości węgla w powłoce od udziału metanu w gazie roboczym [57]

Powłoki z fazy S otrzymane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego charakteryzują się jednakową zawartością azotu/węgla w całej objętości. Stanowi to dużą zaletę w badaniach nad naturą fazy S w porównaniu z warstwami dyfuzyjnymi wytworzonymi na stali austenitycznej. Warstwy dyfuzyjne mają charakter gradientowy. Powiązanie stałej sieciowej tej fazy z zawartością azotu jest obarczone błędem pomiarowym wynikającym z objętości analizowanego materiału zarówno w badaniach dyfrakcyjnych, jak i przy badaniu składu chemicznego. Łatwość sterowania składem chemicznym fazy w przypadku powłok otrzymywanych na drodze rozpylania magnetronowego pozwoliła na opracowanie szeregu zależności między stałą sieciową a zawartością azotu w fazie S_N . Na rysunku 5.3 przedstawiono porównanie zależności otrzymanych przez różnych badaczy. Można zaobserwować istotne różnice wartości zmierzonych stałych sieciowych i zawartości azotu. Może to przede wszystkim wynikać z badanego materiału oraz stosowanych technik pomiarowych zawartości azotu. Cechą wspólną wszystkich przedstawianych danych literaturowych jest to, że poniżej określonej zawartości azotu otrzymywane powłoki są zbudowane z fazy o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej A2. Natomiast powyżej pewnej zawartości następuje nasycenie azotem fazy S_N i w powłoce pojawia się faza bogata w azot, o stałej sieciowej ok. 0,44 nm, a więc znacznie większej od maksymalnej wartości osiągniętej przez fazę S_N – 0,404 nm. Faza ta ma, podobnie jak faza S_N , strukturę regularną, płasko centrowaną A1.



Rys. 5.3. Zależność stałej sieciowej fazy S_N od zawartości azotu w powłoce opracowane na podstawie danych literaturowych: 1 – [180], 2 – [63], 3 – [89], 4 – [127]

Osadzanie niereaktywne powłok ze stali austenitycznej metodą rozpylania magnetronowego prowadzi do wytworzenia powłok o strukturze ferrytycznej [112, 123, 148]. W otrzymanych powłokach skład chemiczny targetu zostaje zachowany. Obserwuje się niewielkie

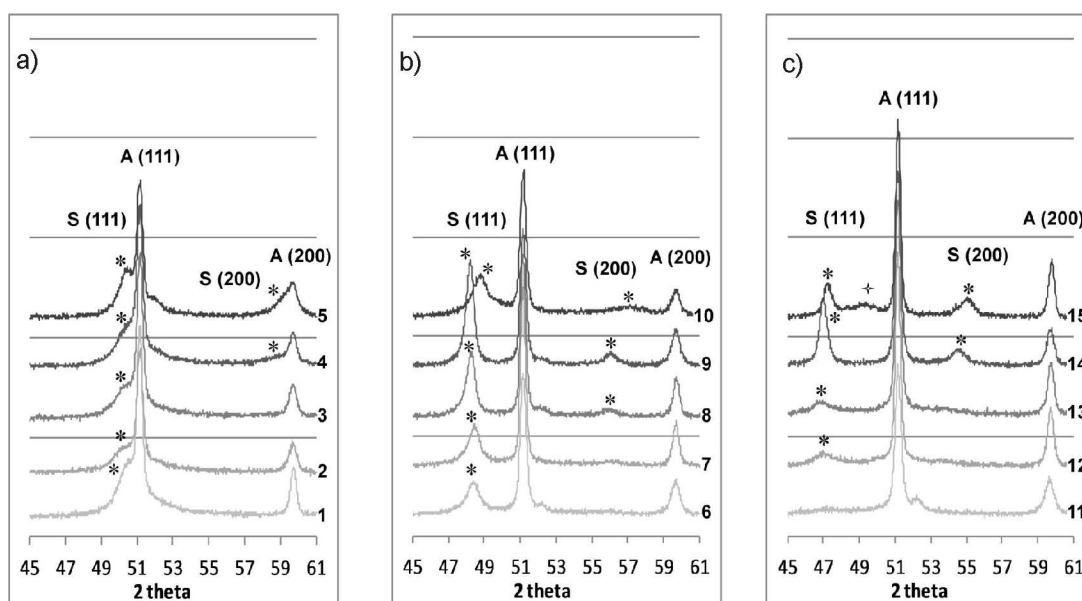
wzbogacenie w chrom, wynikające z różnic szybkości rozpylania chromu i niklu [180, 227]. Tworzenie struktury ferrytycznej w takich warunkach jest tłumaczone raczej zubożeniem warstwy w nikiel, stabilizujący austenit, niż stanem naprężeń wywołującym przemianę FCC-BCC [227]. Potwierdzeniem tej hipotezy mogą być obserwacje Sakera i wsp. [180], którzy nie wykazali tworzenia się struktur ferrytycznych przy niereaktywnym rozpylaniu Inconelu 690, a więc austenitycznego stopu bogatego w nikiel. Obserwacje te były zgodne z badaniami Malavasiego i wsp. [154], którzy stwierdzili, że dla zachowania struktury typu A1 w niereaktywnie rozpylanych powłokach ze stali austenitycznej niezbędna jest zawartość minimum 20% niklu. Dahlgren [87] stwierdził natomiast, że osadzanie w temperaturze 500°C lub wyższej również prowadzi do otrzymania powłok o strukturze typu A1. Faza typu A2 jest termodynamicznie stabilna w temperaturze do 340°C [9], dlatego łatwiej dochodzi do jej formowania w warunkach osadzania. Wytworzenie struktury typu A1 w takich warunkach jest możliwe tylko w szczególnych przypadkach, np. w efekcie wzrostu epitaksjalnego na wolnej od tlenków powierzchni austenitu [112], gdzie nie musi dochodzić do jej niezależnego zarodkowania.

Azot jest pierwiastkiem stabilizującym austenit, dlatego podczas reaktywnego rozpylania targetu ze stali austenitycznej dochodzi do tworzenia powłok o strukturze typu A1. Jednakże, jak wynika z prowadzonych badań, wymagana jest pewna minimalna ilość azotu w atmosferze utworzenia fazy S_N . Dahm i Dearlney [89] obserwowali tworzenie się struktury A2 do zawartości 10%at. azotu w powłoce. Podobne wyniki otrzymali Kappaganthu i Sun [127]. Tworzenie powłoki o strukturze A2 obserwuje się również przy osadzaniu reaktywnym w atmosferze z nośnikiem węgla, jeżeli zawartość węgla jest mniejsza niż 1,4%mas. [57].

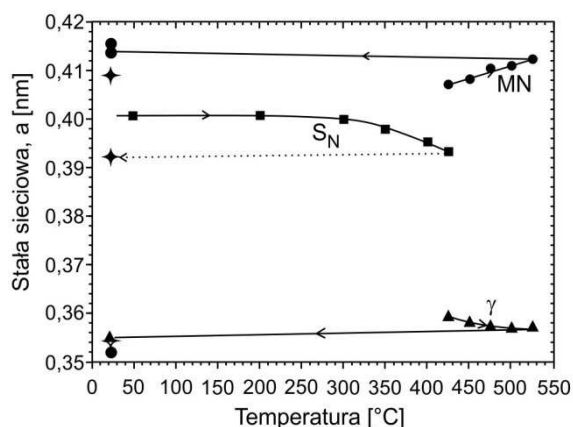
Zaobserwowano, że wzrost zawartości azotu w atmosferze reakcyjnej po przekroczeniu pewnej wartości prowadził do wytworzenia powłok zbudowanych z bogatej w azot fazy typu azotkowego. Kappaganthu i Sun [127] obserwowali tworzenie powłok zbudowanych ze stechiometrycznej fazy zawierającej 50%at. azotu, gdy stężenie azotu w atmosferze reakcyjnej przekroczyło 50%obj. Przypisali jej wzór MN, gdzie M oznacza pierwiastki stopowe zawarte w stali austenitycznej. Stwierdzili, że zawartość azotu w tej fazie nie zmieniała się mimo dalszego podwyższania zawartości azotu w atmosferze reakcyjnej. Faza ta miała strukturę A1 typu ZnS i jej stała sieciowa wynosiła 0,433 nm. Pojawianie się nowej fazy w warunkach dużej podaży azotu podczas rozpylania obserwowali również inni badacze. Terwagne i wsp. [202] stwierdzili obecność dodatkowych refleksów przy położeniu kątowym 2θ w dyfraktogramach powłok otrzymanych przy ponad 40%obj. zawartości azotu w atmosferze reakcyjnej. Powłoki otrzymane przy zawartości 40% azotu i więcej w atmosferze wykazały równocześnie maksymalne nasycenie azotem. Dahm i Dearlney [89] obserwowali pojawienie się niezidentyfikowanej fazy o stałej sieciowej 0,44 nm. Podobne wyniki otrzymali również Saker i wsp. [180] oraz Fryska i wsp. [35, 106]. Pojawianiu się niezidentyfikowanej fazy sprzyja zarówno wzrost zawartości azotu w atmosferze reakcyjnej, jak i wzrost temperatury osadzania (rys. 5.4.).

Faza S_N jest metastabilna i wygrzewanie w temperaturze ok. 400°C może doprowadzić do jej rozpadu z wydzieleniem azotków. Wprawdzie wykres stabilności termicznej przedstawiony przez Li [143] wskazuje, że w tej temperaturze stabilność fazy wynosi ok. 100 h, to jednak z badań nad osadzaniem powłok w temperaturze 400°C [127] wynika, że w tych

warunkach może dochodzić do wydzielania azotków chromu CrN, nawet w bardzo krótkotrwałych procesach. Potwierdzają to również badania Bourjota i wsp. [63], którzy stwierdzili, że podczas wygrzewania powłok z fazy S_N w zakresie temperatury 350–450°C następuje jej rozpad z wydzielaniem azotków chromu CrN w osnowie austenitu azotowego o zawartości azotu < 3%at. Wykazali jednocześnie, że jeżeli chłodzenie jest bardzo szybkie to rozpad fazy S_N następuje na austenit, CrN oraz azotek M_4N . Saker i wsp. [180] obserwowali, że przy osadzaniu w temperaturze 400°C nie pojawiają się azotki chromu, natomiast wygrzewanie w temperaturze 400°C powłok otrzymanych w niższej temperaturze prowadzi do wydzielania azotków typu MN (rys. 5.5). Autorzy sugerują, że fazą MN może być niestechiometryczny azotek chromu CrN_x , który wykazuje zmienność stałej sieciowej w zakresie 0,402–0,422 nm [229].



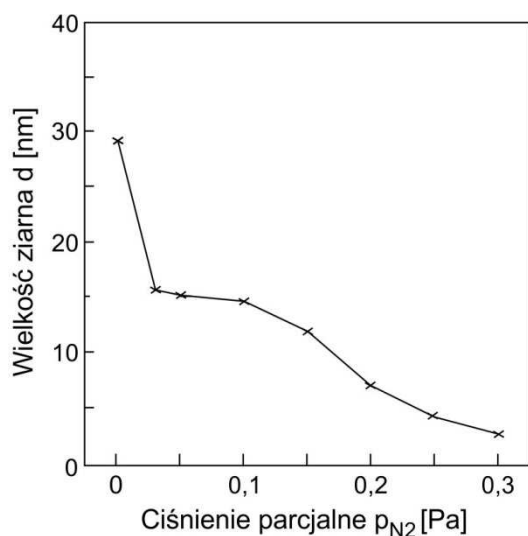
Rys. 5.4. Dyfraktogramy powłok z fazy S_N uzyskane w różnych warunkach osadzania, zawartość azotu w plazmie: a) 15% obj., b) 33% obj., c) 50% obj.; 1, 6, 11 – 24°C, 2, 7, 12 – 100°C, 3, 8, 13 – 200°C, 4, 9, 14 – 300°C, 5, 10, 15 – 400°C [35]



Rys. 5.5. Zależność stałej sieciowej fazy S_N od temperatury osadzania [229]

Warunki procesu osadzania wywierają istotny wpływ na morfologię powłok z fazy S_N . Warstwy mają najczęściej budowę kolumnową. Wzrost zawartości azotu w atmosferze reak-

cyjnej prowadzi początkowo do zwiększenia wielkości ziaren, by po przekroczeniu pewnej wartości granicznej doprowadzić do ponownego zmniejszenia wielkości ziarna i do stopniowej amorfizacji mikrostruktury. Bourjot i wsp. [63] obserwowali maksymalną wielkość ziarna na poziomie 60 nm przy zawartości ok. 14%at. azotu w powłoce. Przy zawartości azotu >27%at. wielkość ziarna spadła poniżej 7 nm. Musil i Regent [168] obserwowali ciągły spadek wielkości ziarna ze wzrastającą zawartością azotu w atmosferze przy reaktywnym osadzaniu powłok NiCr-N (rys. 5.6). Podobną tendencję obserwowali Goutier i wsp. [114], którzy stwierdzili amorfizację mikrostruktury przy zawartości azotu przekraczającej 25%at.



Rys. 5.6. Zależność wielkości ziarna fazy S_N od ciśnienia parcyjnego azotu [168]

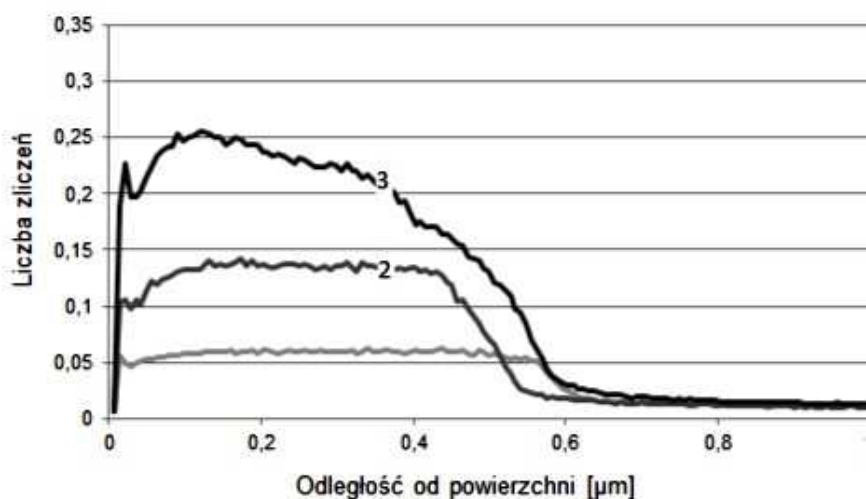
Powłoki z fazy S_N osadzone metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego charakteryzuje znaczna tekstura. Mniejsza zawartość azotu w powłoce sprzyja tworzeniu tekstury <111>, podczas gdy wzrost zawartości azotu zmienia ją w kierunku silnej tekstury <100> [63, 180]. Tłumaczy się to uprzywilejowanym wzrostem gęsto upakowanych powierzchni kryształicznych równoległych do powierzchni powłoki. Po przekroczeniu zawartości 13%at. azotu obsadzającego luki oktaedryczne w strukturze A1 płaszczyzna (200) staje się gęściej upakowana niż płaszczyzna (111) [180].

Kształtowanie mikrostruktury powłoki w warunkach osadzania metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego bardzo silnie zależy od warunków procesu i parametrów stosowanego urządzenia, dlatego czasami jednoznaczne określenie zależności jest niemożliwe, a wyniki prezentowane w literaturze mogą być nieporównywalne. Poza wspomnianą już zawartością azotu w atmosferze reakcyjnej wpływającej na wielkość ziarna do czynników istotnie oddziałujących na proces formowania powłoki można zaliczyć:

1. Temperaturę osadzania – niższa temperatura osadzania sprzyja amorfizacji [32, 63, 127].
2. Gęstość mocy osadzania – mała gęstość mocy sprzyja amorfizacji mikrostruktury oraz osadzaniu faz o strukturze A2 [127].
3. Odległość target-substrat – brak jednoznacznych danych dotyczących tego parametru; w literaturze dostępne są dane wskazujące na zwiększenie skłonności do tworzenia

tekstury $\langle 100 \rangle$ [126], jak i $\langle 111 \rangle$ ze zmniejszaniem tej odległości [63]. Zmniejszanie odległości zwiększa prędkość osadzania powłoki.

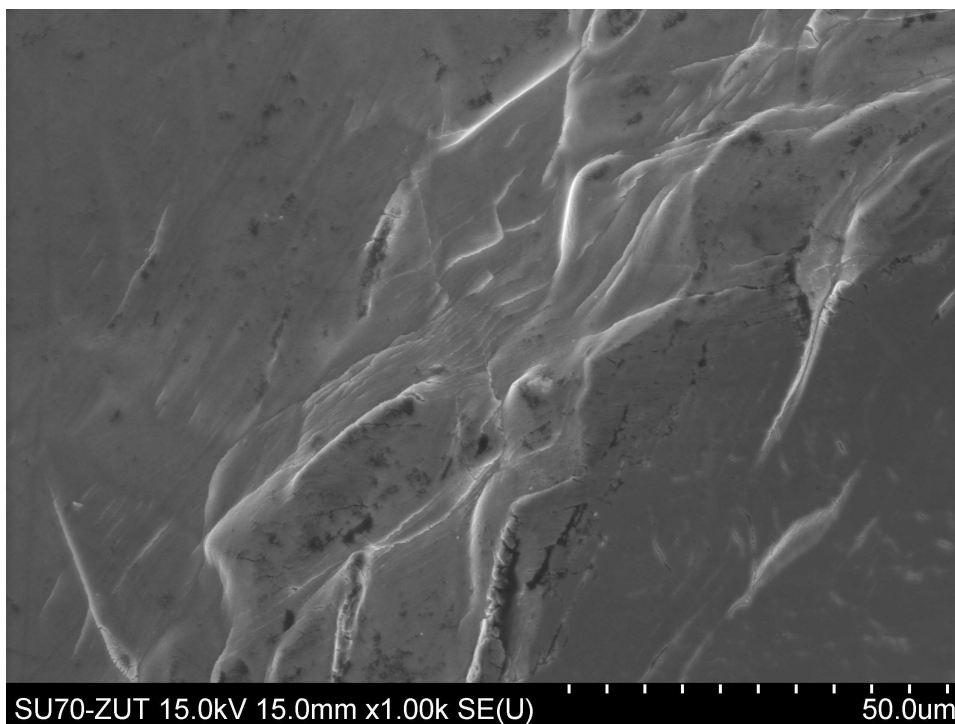
Na specyfikę formowania powłoki wpływa również rodzaj podłoża, na którym powłoka jest osadzana. Szczególnie interesujące są zjawiska występujące przy osadzeniu powłok na austenitycznej stali odpornej na korozję. Zaobserwowano, że jeżeli proces prowadzony jest w temperaturze $> 200^\circ\text{C}$, następuje dyfuzja azotu do podłoża, w którym powstaje warstwa dyfuzyjna zbudowana z fazy S_N [35]. Potwierdzeniem dyfuzji azotu do podłoża jest rozkład azotu na przekroju warstwy powierzchniowej, gdzie widać w obszarze pod powłoką charakterystyczny przebieg zmian stężenia azotu, typowy dla warstw dyfuzyjnych zbudowanych z fazy S_N (rys. 5.7). Możliwość dyfuzji azotu do podłoża sugerowali również Saker i wsp. [180]. Można również podejrzewać, że dyfuzja azotu do podłoża jest odpowiedzialna za przesunięcie refleksów od fazy S_N w kierunku większych kątów 2Θ (zmniejszanie stałej sieciowej) w powłokach otrzymanych przy długich czasach osadzania [105].



Rys. 5.7. Rozkład azotu na przekroju powłok osadzanych w temperaturze 400°C , 30 min: 1 – 15% N_2 , 2 – 33% N_2 , 3 – 50% N_2 ; [35]

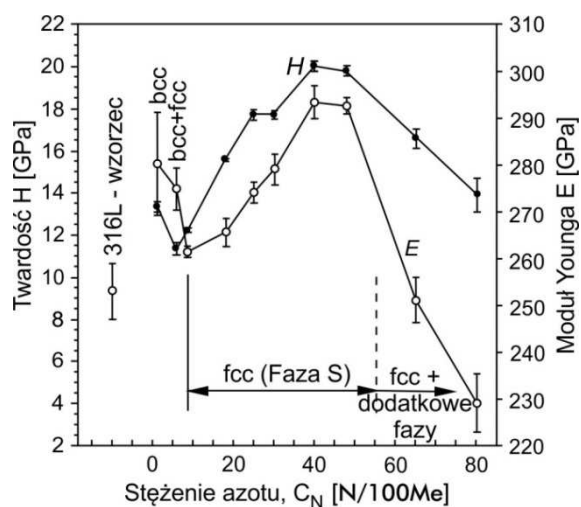
5.2. Właściwości powłok z fazy S

Powłoki z fazy S nanoszone na podłożu ze stali austenitycznej wykazują bardzo dobrą adhezję. Figueiredo Pina i wsp. [102] określili trzy rodzaje powłok ze względu na przyczepność i zachowanie podczas testu zarysowania w zależności od stosowanego obciążenia. Ich zdaniem najlepsze właściwości wykazywały powłoki o zawartości 8%at. azotu. Z badań Fryski [105] wynika, że wszystkie otrzymane powłoki wykazują bardzo dobrą przyczepność, nawet podczas testu zarysowania wykonanego przy obciążeniu 100 N (rys. 5.8). Przy znacznych zniekształceniach, jakim podlegała powłoka, pojawiły się wprawdzie pęknięcia, ale prawie nie obserwowano odpadania powłoki od podłoża. Bardzo dobrą przyczepność potwierdzili również Bourjot i wsp. [63], którzy nie obserwowali pęknięć na powłokach o zawartości azotu $< 30\%$ at., ale jedynie ich odkształcenia plastyczne.



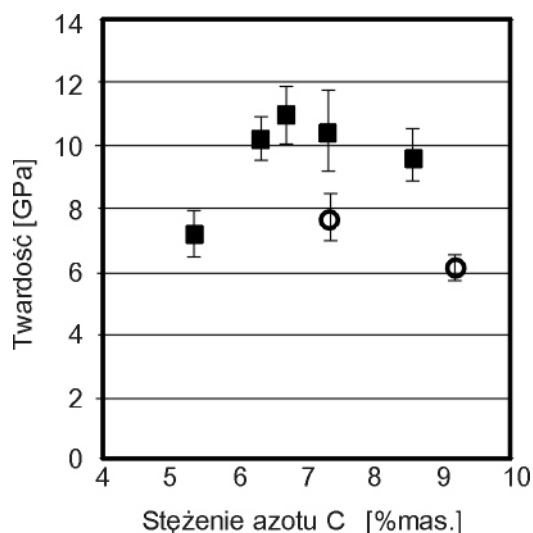
Rys. 5.8. Końcowy fragment rysy wykonany przy obciążeniu 100 N na powierzchni powłoki osadzonej w temperaturze 400°C, 30 min, 50% N₂ [105]

Jedną z przyczyn tak dobrej adhezji może być niewątpliwie wspomniane wcześniej dyfuzyjne połączenie z podłożem. Ponadto właściwości mechaniczne powłok z fazy S również sugerują ich szczególnie korzystne zachowanie w warunkach odkształceń mechanicznych. Twardość powłok jest bardzo wysoka, w granicach kilkunastu gigapaskali, podczas gdy wartość ich modułu Younga jest tylko nieco większa od wartości modułu austenitu (rys. 5.9). Powoduje to, iż mimo wysokiej twardości, podczas obciążenia nie występują znaczące różnice w odkształcalności powłoki i podłoża, co ogranicza naprężenia ścinające powodujące odpadanie powłoki. Inni autorzy [63, 89, 168] obserwowali zależność twardości powłok od zawartości azotu, ale tylko do pewnej wartości, po której następował jej spadek tłumaczony amorfizacją mikrostruktury.



Rys. 5.9. Twardość i moduł Younga powłok z fazy S_N w zależności od zawartości azotu [89]

Z badań Baranowskiej i Fryski [32] wynika, że dodatkowym czynnikiem wpływającym na twardość warstw jest ich tekstura. Warstwy o teksturze $\langle 111 \rangle$ są twardsze od warstw o teksturze $\langle 100 \rangle$ (rys. 5.10). Podobne obserwacje można poczynić na podstawie danych prezentowanych przez innych badaczy [88].

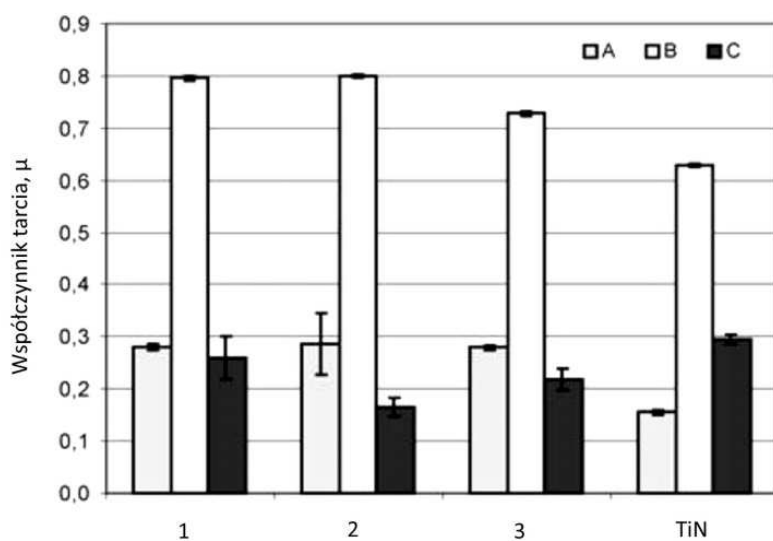


Rys. 5.10. Zmiana twardości powłok z fazy S_N w zależności od zawartości azotu i tekstury: kwadraty – tekstura $\langle 111 \rangle$, okręgi – tekstura $\langle 100 \rangle$ [32]

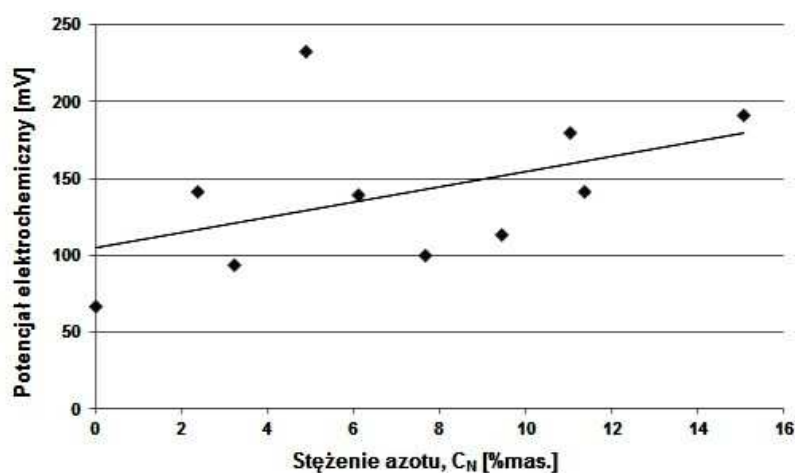
Powłoki z fazy S_N charakteryzuje umiarkowany poziom naprężeń własnych. Większość danych literaturowych wskazuje, że kształtują się one na poziomie 500–800 MPa i mają charakter ściskający [63, 114, 180]. Bourjot i wsp. [63] stwierdzili wpływ ciśnienia całkowitego na poziom i znak naprężeń. Przy wyższym ciśnieniu całkowitym obserwowano niewielkie naprężenia rozciągające (na poziomie 100 MPa), podczas gdy przy małym ciśnieniu całkowitym – ściskające na poziomie 300–500 MPa. Podobną zależność obserwowali Billard i wsp. [57] w powłokach z fazy S_C . Przy wyższym ciśnieniu całkowitym naprężenia kształtowały się na poziomie ok. 200–300 MPa i były rozciągające, podczas gdy przy niższym ciśnieniu były ściskające i wynosiły 400–700 MPa. Większość prezentowanych danych dotyczących naprężeń wskazuje na ich niewielką zależność od zawartości azotu [63, 180]. Zdecydowaną zależność naprężeń od zawartości azotu w powłokach wykazały wyniki prezentowane przez Sheddena i wsp. [185]. Obserwowali oni równocześnie pojawianie się bardzo znacznych naprężeń ściskających na poziomie 3 GPa.

Istotną właściwością użytkową powłok z fazy S jest ich odporność na zużycie tribologiczne. Powłoki te wykazywały bardzo dobrą odporność zarówno na zużycie tribologiczne w warunkach tarcia suchego [89], jak i na zużycie tribokorozyjne [5]. Z badań własnych wynika, że w niektórych układach ciernych powłoki z fazy S_N wykazują współczynnik tarcia porównywalny z powłokami TiN lub niższy (rys. 5.11).

Powłoki z fazy S_N wykazują również dobre właściwości antykorozyjne. Na rysunku 5.12 przedstawiono potencjał stacjonarny powłok w zależności od zawartości azotu. Należy zwrócić uwagę, że jest on nieco bardziej dodatni niż podłoże (różnica potencjałów w granicach 50–100 mV), co jest obiecującą cechą z punktu widzenia wykorzystania tych powłok w warunkach korozyjnych.



Rys. 5.11. Wartość współczynnika tarcia mierzonego w kontakcie tribologicznym między powłoką a różnymi materiałami przeciwpróbki: A – Al_2O_3 , B – X10CrNi18-10, C – PE-UHMW; powłoki: 1 – 4,9%mas. N, 2 – 11,1%mas. N, 3 – 17,1%mas. N [34]



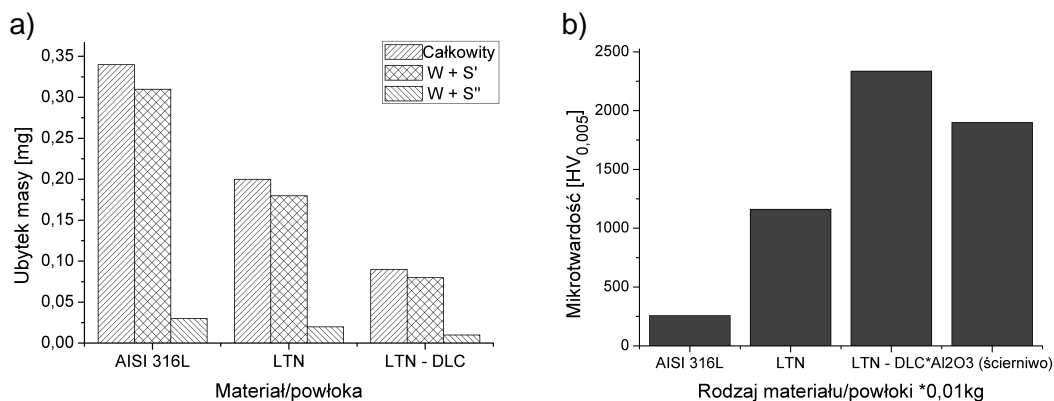
Rys. 5.12. Wartość potencjału stacjonarnego powłok z fazy S_N w zależności od zawartości azotu; pomiar w roztworze 3,5% NaCl względem elektrody kalomelowej [106]

6. Obróbki hybrydowe

Niskotemperaturowa obróbka dyfuzyjna stali odpornej na korozję jest obiecującą technologią do zastosowania tej stali w układach tribologicznych, także w warunkach oddziaływania środowiska korozyjnego. Azotowana lub nawęglana stal odporna na korozję w kontakcie ze stalą lub ceramiką ma relatywnie wysoki współczynnik tarcia ($\mu = 0,4-0,8$) [219]. Z punktu widzenia potencjalnego układu tribologicznego korzystna byłaby więc taka modyfikacja powierzchni, która zmniejszyłaby również współczynnik tarcia. Dlatego prowadzi się szereg badań nad warstwami powierzchniowymi o bardziej złożonej architekturze. W tym celu wykorzystuje się technologie hybrydowe inżynierii powierzchni. Do najczęściej stosowanych kombinacji należą azotowanie lub nawęglanie niskotemperaturowe w połączeniu z technologiami PVD lub CVD wytwarzania powłok o specjalnych właściwościach tribologicznych. Połączenie obróbki dyfuzyjnej z cienkimi powłokami nanoszonymi np. metodą PVD lub CVD ma również tę zaletę, że w przypadku tak miękkiego materiału, jakim jest stal odporna na korozję, otrzymujemy bardziej wytrzymałe podłoże dla cienkich i twardych powłok tribologicznych. Do szczególnie obiecujących można zaliczyć układy, w których obrobiona cieplnochemicznie stal pokrywana jest cienkimi powłokami typu DLC, związkami tytanu czy chromu.

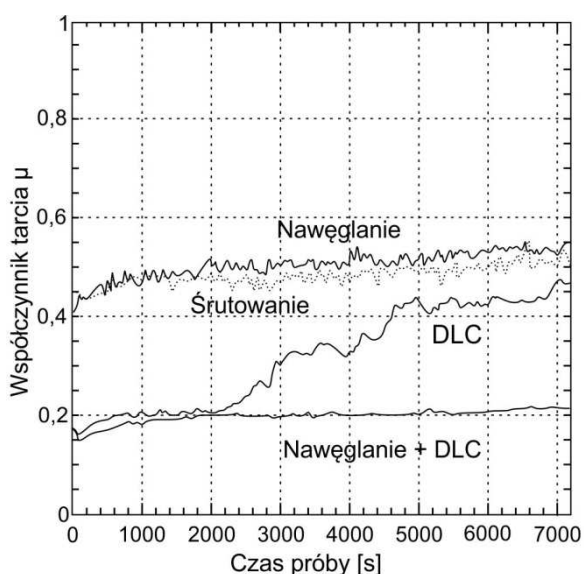
6.1. Warstwy hybrydowe z powłoką DLC

Jellesen i wsp. [125] prowadzili badania nad opornością na zużycie erozyjne w warunkach korozyjnych warstw hybrydowych utworzonych w efekcie niskotemperaturowego azotowania gazowego stali austenitycznej i powłoki DLC wytworzonej metodą PVD. Otrzymane warstwy wykazywały znaczącą poprawę odporności na zużycie w warunkach erozyjno-korozyjnych w porównaniu z nieobrobioną stalą austenityczną, jak i ze stalą tylko azotowaną. Na rysunku 6.1a przedstawiono porównanie wielkości zużycia badanych materiałów. Należy także podkreślić, że taka kombinacja obróbek prowadzi również do znacznego wzrostu twardości stali austenitycznej (rys. 6.1b).



Rys. 6.1a). Wielkość zużycia przez tarcie; b) twardość stali austenitycznej nieobrobionej oraz po azotowaniu niskotemperaturowym z powłoką DLC i bez [125]

Równie obiecujące wyniki dotyczące poprawy odporności na zużycie tribologiczne warstw hybrydowych opartych na warstwach wierzchnich nawęglanej plazmowo stali austenitycznej pokrytej powłoką DLC metodą RF CVD prezentują Ueda i wsp. [205]. W efekcie zastosowania obróbki hybrydowej zaobserwowali oni znaczące zmniejszenie współczynnika tarcia (rys. 6.2) oraz wyraźne zmniejszenie zużycia przeciwpróbki. Jeszcze mniejszy współczynnik tarcia w kontakcie z ceramiczną przeciwpróbką rejestrowali Wu i wsp. [219] na powłokach hybrydowych o podobnej budowie (plazmowe nawęglanie + powłoka węglowa na bazie grafitu). W efekcie nałożenia powłoki grafitowej współczynnik tarcia, który na nawęglanej stali austenitycznej wynosił 0,6–0,7, uległ zmniejszeniu do wartości 0,1. Szczególnie wart podkreślenia jest fakt, że współczynnik tarcia w przypadku warstwy hybrydowej utrzymywał stałą wartość przez cały czas trwania próby tribologicznej. W przypadku powłoki grafitowej naniesionej na nieobrobioną stal austenityczną współczynnik tarcia bardzo szybko zaczął wzrastać w wyniku uszkodzeń powłoki grafitowej w związku z odkształceniem plastycznym podłoża. Jak wynika z badań prowadzonych przez tych autorów, nośność powierzchni w kontakcie tribologicznym w efekcie obróbki hybrydowej wzrosła z 26 N do 85 N dla powłoki grafitowej naniesionej na nieobrobionym podłożu.

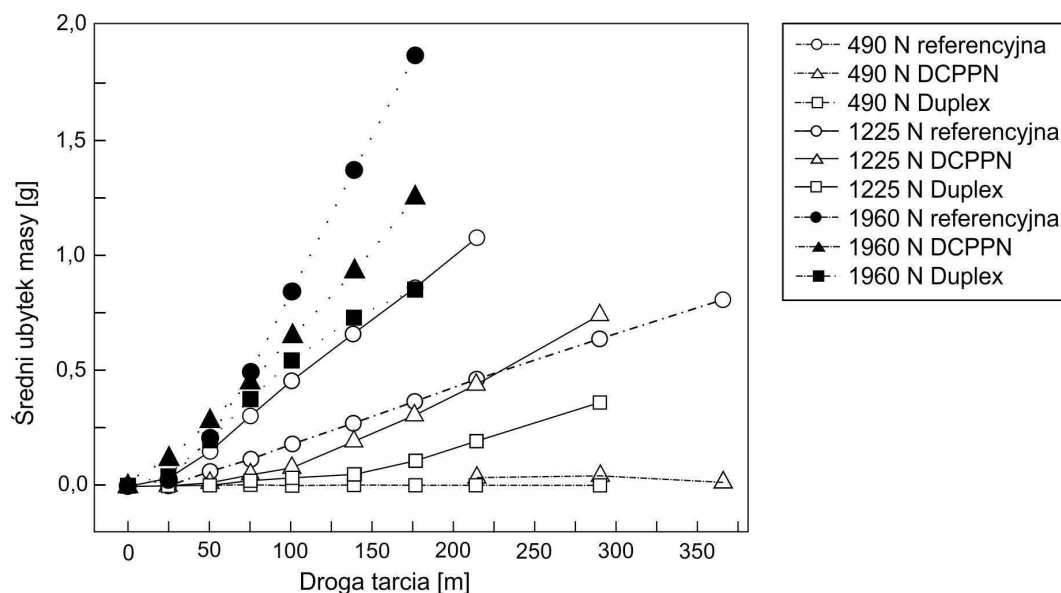


Rys. 6.2. Wartość współczynnika tarcia mierzona na stali austenitycznej po różnych procesach obróbki powierzchniowej [205]

6.2. Warstwy hybrydowe z powłoką na bazie ceramiki

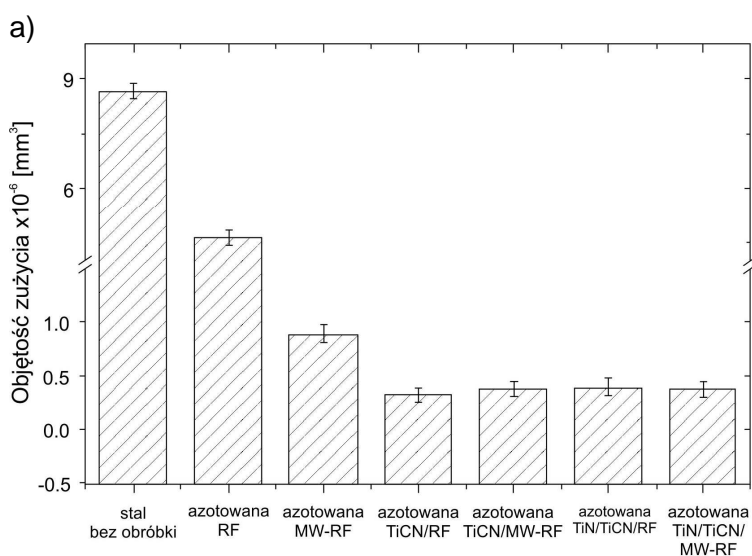
Kolejną grupą powłok stosowanych w połączeniu z azotowaniem niskotemperaturowym są powłoki na bazie azotku tytanu osadzone metodą PVD [116, 178]. Oferują one, podobnie jak powłoki DLC, poprawę współczynnika tarcia w połączeniu z dobrą odpornością korozyjną i biokompatybilnością. Ponadto azotowanie stali poprawia adhezję powłok azotkowych.

Zastosowanie powłoki z azotku tytanu na azotowanej plazmowo stali austenitycznej znacząco poprawiło odporność na zużycie tribologiczne, zwłaszcza w warunkach wysokich obciążeń [116] – rys. 6.3.

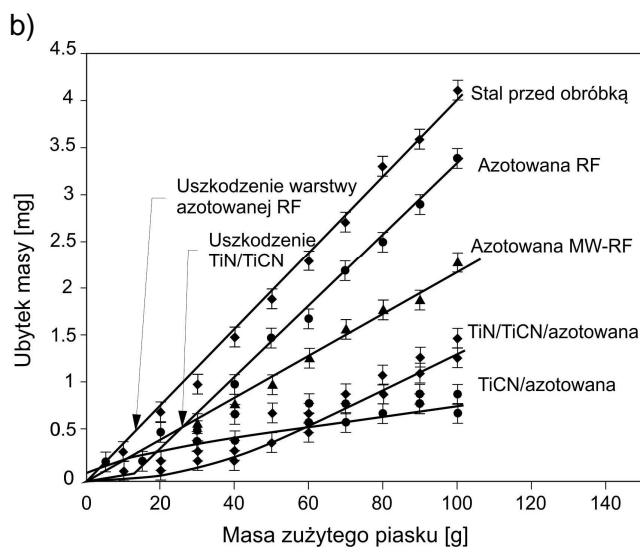


Rys. 6.3. Wielkość zużycia tribologicznego wyznaczona na materiałach po różnych obróbkach powierzchniowych [116]

Korzystne oddziaływanie tego typu obróbki hybrydowej odnotowano również w odniesieniu do stali ferrytycznej [166, 176, 230]. Qi i wsp. [176] obserwowali zmniejszenie współczynnika tarcia i poprawę odporności korozyjnej warstw po obróbce hybrydowej w porównaniu z powłokami nanoszonymi na nieobrobionej stali ferrytycznej. Poprawę odporności na zużycie tribologiczne o jeden rząd wielkości, jak i zużycia erozyjnego o dwa rzędy wielkości obserwowano po zastosowaniu różnych typów powłok na bazie tytanu nałożonych na stal PH15-5 azotowaną plazmowo [230] – rys. 6.4.



Rys. 6.4a. Wielkość zużycia tribologicznego dla stali odpornej na korozję poddanej różnym zabiegom obróbki powierzchniowej [230]



Rys. 6.4b. Wielkość zużycia erozyjnego dla stali odpornej na korozję poddanej różnym zabiegom obróbki powierzchniowej [230]

Badania powłok Ti-C:H osadzanych na azotowanej plazmowo chromowej stali ferrytycznej [166] wykazały ich bardzo dobrą przyczepność. Autorzy stwierdzili również znaczący (do 80 N) wzrost obciążenia krytycznego warstw hybrydowych. Bardzo dobrą przyczepność i odporność zarówno korozyjną, jak i tribologiczną wykazywały powłoki na bazie innych azotków (takich jak SiN_x , wytwarzany metodą PACVD [90], azotek boru wytwarzany metodą PLD [189] czy azotek CN_x [187]) nanoszone na azotowanej stali odpornej na korozję. Poprawę odporności korozyjnej obserwowano również w przypadku warstw powierzchniowych wytworzonych na bazie powłoki TiO_2 naniesionej metodą zol-żel na azotowanej stali austenitycznej [108]. W tym ostatnim przypadku autorzy stwierdzili, możliwość funkcjonalizacji powierzchni dla celów medycznych.

7. Podsumowanie

W pracy przedstawiono stan badań dotyczących obróbki powierzchniowej stali odpornej na korozję. Jak wykazano, ponad trzy dekady prac nad tym zagadnieniem pozwoliły na znaczne zrozumienie wielu zjawisk. Postęp wiedzy w tym zakresie pozwolił równocześnie na sformułowanie nowych problemów badawczych i podjęcie nowych wyzwań.

Najbardziej zbadanym obszarem jest niskotemperaturowe azotowanie stali. Paradoksalnie jest to również technologia najmniej wdrożona do praktyki przemysłowej. Wynika to przede wszystkim z problemów technologicznych. Podstawowym problemem przy obróbce powierzchniowej stali austenitycznej jest konieczność aktywacji powierzchni. Dlatego większość badań koncentruje się wokół obróbek plazmowych. Niestety, w procesach tych kontrola temperatury jest bardzo utrudniona. Temperatura jest natomiast parametrem krytycznym z punktu widzenia uzyskania warstw o wysokich walorach użytkowych, przede wszystkim o dobrej odporności korozyjnej. Dla stali austenitycznej krytyczną jest temperatura ok. 430°C, powyżej której rozpoczyna się intensywne wydzielanie azotków chromu, pogarszających odporność korozyjną stali. Dla stali ferrytycznej ta temperatura jest jeszcze niższa. Prowadzenie procesu azotowania plazmowego w bezpiecznym zakresie temperatury z uwzględnieniem możliwości przegrzania lokalnego elementu obrabianego powoduje znaczne spowolnienie szybkości wzrostu warstwy. Pewne nadzieje budzi rozwój obróbek plazmowych w kierunku eliminacji bezpośredniego oddziaływania jonów z powierzchnią, np. obróbki z wykorzystaniem ekranów aktywnych. Obróbka gazowa oferuje bardzo dobrą stabilność i kontrolę temperatury prowadzonego procesu. Dlatego jest więc interesującą i konkurencyjną alternatywą dla obróbek plazmowych. Natomiast rozwiązania wymaga problem aktywacji powierzchni. Rozwój tych obróbek wiązać się będzie przede wszystkim z tym obszarem zagadnień. Ograniczeniem użytkowym procesu azotowania niskotemperaturowego stali austenitycznej jest możliwość otrzymywania warstw zbudowanych tylko z fazy S_N o grubości nie większej niż 20 μm . Rzutuje to na możliwość wykorzystania tego typu warstw w warunkach wysokich naprężeń kontaktowych.

Znacznie bardziej skomercjalizowane są technologie obróbki powierzchniowej oparte na węglu: nawęglanie i węgloazotowanie. W tym obszarze dominują obróbki gazowe, co wynika z wcześniej wspomnianych problemów z obróbkami plazmowymi. Ponadto nawęglanie oferuje większe bezpieczeństwo z punktu widzenia możliwości przegrzania (wyższa temperatura początku wydzielania węglików), a co za tym idzie, możliwość prowadzenia procesu w wyższej temperaturze. To z kolei przekłada się na większą grubość warstw. Dużą zaletą jest również możliwość aktywacji gazem obróbkowym, jako to ma miejsce w procesie nawęglania i węgloazotowania z dodatkiem acetylenu [211]. Istnieje wprawdzie na rynku jeden patent dotyczący nawęglania plazmowego [209], ale o mniejszym znaczeniu komercyjnym. Podstawowe kierunki rozwoju badań w tym obszarze dotyczą obecnie przede wszystkim lepszego zrozumienia mechanizmu nawęglania i procesów wydzieleniowych węglików w celu optymalizacji parametrów procesu oraz rozwoju technologii węgloazotowania oferujących

potencjalnie warstwy o najlepszej kombinacji cech użytkowych. Ważna jest również poprawa kinetyki wzrostu warstwy.

Nowym i bardzo przyszłościowym obszarem badań jest możliwość wytwarzania hybrydowych warstw powierzchniowych. Połączenie którejs z obróbek dyfuzyjnych z powłokami nanoszonymi metodami fizycznymi oferuje najlepszą kombinację cech użytkowych. Obrobiona cieplno-chemicznie powierzchnia stali stanowi dobre podłoże dla twardych powłok ceramicznych. Zwiększa ona również możliwości obciążania takiej warstwy powierzchniowej. Ważną zaletą technologii osadzania z fazy gazowej metodami fizycznymi jest fakt, że są one łatwo komercjalizowalne. Korzystną innowacją w tym zakresie byłaby niewątpliwie możliwość wytwarzania tego typu złożonych warstw powierzchniowych w jednym procesie technologicznym.

Poza problemami technologicznymi tematyka obróbki powierzchniowej stali odpornej na korozję wymaga również rozwiązania szeregu problemów o charakterze poznawczym:

1. Ważnym i bardzo mało zbadanym obszarem jest obróbka powierzchniowej stali ferrytycznej odpornej na korozję i konstituowanie warstwy zbudowanej z „poszerzonego ferrytu”. Literatura z tego zakresu jest bardzo ograniczona.

2. Bardzo mało również wiadomo na temat przemian fazowych zachodzących w stali ferrytycznej podczas nasycania azotem. Szczególnie interesująca z poznawczego i użytkowego punktu widzenia jest możliwość tworzenia fazy S_N w tych gatunkach stali.

3. Ciągłe niewyjaśnionym zagadnieniem jest również przemiana austenitu w fazę S. Żadna z istniejących hipotez nie znalazła pełnego potwierdzenia naukowego.

4. Istotną kwestią jest możliwość modelowania wzrostu warstwy dla wszystkich tych obróbek. To zagadnienie jest dopiero w fazie początkowej. W tym obszarze niewątpliwie istotnym zagadnieniem jest uwzględnienie w budowanych modelach kwestii naprężeń.

Literatura

- [1] ABD EL-RAHMAN A.M., MOHAMED S.H., AHMED M.R., RICHTER E., PROKERT F., Nitrocarburizing of AISI-304 stainless steel using high-voltage plasma immersion ion implantation, *Nucl. Instr. Met. in Phys. Res. B* 2009, vol. 267, s. 1792–1796.
- [2] ABD EL-RAHMAN A.M., NEGM N.Z., PROKERT F., EL-HOSSARY F.M., RICHTER E., MOLLER W., Depth-related microstructure of rf plasma nitrocarburized austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 191, s. 140–147.
- [3] ADAMCZYK J., *Inżynieria materiałów metalowych*, monografia, Gliwice, Wyd. Politech. Śl. 2004.
- [4] AGARWAL N., KAHN H., AVISHAI A., MICHAL G., ERNST F., HEUER A.H., Enhanced fatigue resistance in 316L austenitic stainless steel due to low-temperature paraequilibrium carburization, *Acta Mater.* 2007, vol. 55, s. 5572–5580.
- [5] ALDRICH-SMITH G., TEER D.G., DEARNLEY P.A., Corrosion-wear response of sputtered CrN and S-phase coated austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 116–119, s. 1161–1165.
- [6] ALLEN C., LI C.X., BELL T., SUN Y., The effect of fretting on the fatigue behavior of plasma nitrided stainless steel, *Wear* 2003, vol. 254, s. 1106–1112.
- [7] ALLENSTEIN A.N., LEPIENSKI C.M., BUSCHINELLI A.J., BRUNATTO S.F., Plasma Nitriding of CA-6NM Steel: Effect of H₂ + N₂ Gas Mixtures in Nitride Layer Formation for Low N₂ Content at 500°C, *Mat. Res.* 2010, vol. 13, s. 557–562.
- [8] ALVES JR. C., RODRIGUES J.A., MARTINELLI A.E., Growth of nitrided layers on Fe–Cr alloys, *Mat. Sci. Eng. A* 2000, vol. 279, s. 10–15.
- [9] ANGEL T., Formation of martensite in austenitic stainless steels, *J. Iron Steel Inst.* 1954, vol. 177, s. 165–174.
- [10] BACCI T., BORGIOLO F., GALVANETTO E., PRADELLI G., Glow-discharge nitriding of sintered stainless steels, *Surf. Coat. Techn.* 2001, vol. 139, s. 251–256.
- [11] BARANOWSKA J., Characteristic of the nitrided layers on the stainless steel at low temperature, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 180–181, s. 145–149.
- [12] BARANOWSKA J., Functional characteristic of nitrided layers on austenitic steel produced by gas nitriding, *Mater. Sci.* 2005, vol. 11, no. 3, s. 226–229.
- [13] BARANOWSKA J., Importance of surface activation for nitrided layer formation on austenitic stainless steel, *Surf. Eng.* 2010, vol. 26, s. 293–298.
- [14] BARANOWSKA J., Low temperature gas nitriding of stainless steel – technological and utility aspects, *Adv. Manuf. Sci. Techn.* 2008, vol. 32, no. 1, s. 59–69.
- [15] BARANOWSKA J., Microstructural changes in the upper surface of austenitic steel induced by ion sputtering and gas nitriding, *Vacuum* 2007, vol. 81, s. 1216–1219.
- [16] BARANOWSKA J., Mikrostruktura warstw azotowanych na stali austenitycznej, *Inż. Mat.* 2005, vol. 26, no. 5, s. 448–451.
- [17] BARANOWSKA J., Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej, *Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej* 2007, nr 596.
- [18] BARANOWSKA J., Nitride layer formation on chromium-nickel steel, *Mat. Sci. Forum* 2003, vol. 426–432, s. 1077–1082.
- [19] BARANOWSKA J., Some aspects of high chromium-nickel steel nitriding, in: *IV Int. Symp.: Ion Implantation and other application of ions and electrons ION 2002*, Kazimierz Dolny, 10–13.06.2002, s. P 7.
- [20] BARANOWSKA J., The kinetics of gas nitrided layer growth on austenitic stainless steel, *Def. Diff. Forum*, 2010, vol. 297–301, s. 573–578.
- [21] BARANOWSKA J., Warstwy azotowane na ferrytycznej stali chromowej, *Inż. Mat.* 2008, vol. 6, s. 800–803.
- [22] BARANOWSKA J., AMIGO BORRAS V., Gas nitriding of sintered austenitic stainless steel, *Def. Diff. Forum* 2011, vol. 312–315, s. 530–535.
- [23] BARANOWSKA J., AMIGO BORRAS V., SZCZECINSKI K., Nitriding of sintered high chromium steel, *Inż. Mat.* 2003, vol. 6, s. 427–430.
- [24] BARANOWSKA J., AMIGO V., Nitriding response of sintered stainless steel. in: *IX Congreso Nacional de Tratamientos Termicos y de Superficie, TRATERMAT 2003*, San Sebastian, May 2003, s. 437–442.
- [25] BARANOWSKA J., AMIGO V., *Wear resistant nitride layers on sintered stainless steel*. in: *Int. Conf. Euromat 2003*, 1–5 Sept. 2003, Lausanne, Szwajcaria, s. F1-1336.

- [26] BARANOWSKA J., ARNOLD B., Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel, *Surf. Coat. Techn.* 2006, vol. 200, s. 6623–6628.
- [27] BARANOWSKA J., BIELAWSKI J., SZCZECIŃSKI K., Influence of plasma treatment on surface layer formation on ferritic and austenitic matrix. in: *VI Int. Conf.: Ion implantation and other applications of ions and electrons ION 2006*, Kazimierz, 26–30.06.2006, s. 136.
- [28] BARANOWSKA J., BIELAWSKI J., SZCZECIŃSKI K., WYSIECKI M., Wzrost warstw azotowanych na stali ferrytyczno-austenitycznej, *Inż. Mat.* 2006, vol. 27, no. 3, s. 338–341.
- [29] BARANOWSKA J., FRANKLIN S., Characterization of gas-nitrided austenitic stainless steel with an amorphous/nanocrystalline layer, *Wear* 2008, vol. 264, s. 899–903.
- [30] BARANOWSKA J., FRANKLIN S.E., KOCHMAŃSKA A., Wear behavior of low-temperature gas nitrided austenitic stainless steel in a corrosive liquid environment, *Wear* 2007, vol. 263, s. 669–673.
- [31] BARANOWSKA J., FRANKLIN S.E., PELLETIER C.G.N., Tribological behaviour and mechanical properties of low temperature gas nitrided austenitic steel in relation to layer morphology, *Wear* 2005, vol. 259, s. 432–438.
- [32] BARANOWSKA J., FRYSKA S., Characterization of mechanical properties of S-phase coatings produced by magnetron sputtering deposition, *Chem. Listy* 2011, vol. 105, s. 769–772.
- [33] BARANOWSKA J., FRYSKA S., PRZEKOP J., SUSZKO T., Charakterystyka powłok z fazy S otrzymywanych na drodze reaktywnego rozpylania magnetronowego, *Elektronika* 2009, vol. 9, s. 19–22.
- [34] BARANOWSKA J., FRYSKA S., PRZEKOP J., SUSZKO T., The properties of hard coatings composed of S-phase obtained by PVD, *Adv. Manuf. Sci. Techn.* 2009, vol. 4, s. 59–69.
- [35] BARANOWSKA J., FRYSKA S., SUSZKO T., The influence of temperature and nitrogen pressure on S-phase coatings deposition by reactive magnetron sputtering, *Vacuum* 2013, vol. 90, s. 160–164.
- [36] BARANOWSKA J., GIZA P., MISZTAŁ D., SIEMIENIECKA J., Wpływ parametrów procesu na formowanie warstwy azotowanej stali austenitycznej, *Inż. Mat.* 2012, vol. 6, s. 685–688.
- [37] BARANOWSKA J., KOCHMAŃSKI P., BIELAWSKI J., The Influence of Chemical Composition of Stainless Steel on the Formation of Low Temperature Nitrided Layer, *Def. Diff. Forum* 2012, vol. 326–328, s. 297–302.
- [38] BARANOWSKA J., KOCHMAŃSKI P., SZCZECIŃSKI K., WYSIECKI M., Wpływ stanu wyjściowego powierzchni na formowanie warstwy azotowanej na stali austenitycznej, *Inż. Mat.* 2011, vol. 4, s. 530–535.
- [39] BARANOWSKA J., KUSIOR E., AMIGO V., SZCZECIŃSKI K., Surface modification of austenitic steel by low temperature plasma, *Vacuum* 2005, vol. 78, s. 389–394.
- [40] BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., AMIGO V., Nitriding of sintered high chromium steel, *Inż. Mat.* 2003, vol. 24, no. 6, s. 427–430.
- [41] BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., WYSIECKI M., Azotowanie stali wysokochromowych, *Inż. Mat.* 1999, vol. 5, s. 279–281.
- [42] BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., WYSIECKI M., *Nitriding of Cr and Cr-Ni steel*, in: *Int. Conf. Euromat 99*, eds. P. Neuman, D. Allen, E. Teuckoff, Monachium, Wiley-VCH 1999, s. 171–175.
- [43] BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., WYSIECKI M., BIELAWSKI J., Kompozytowe warstwy azotowane podnoszące odporność stali na zużycie tribologiczne, *Inż. Mat.* 2008, vol. 6, s. 804–807.
- [44] BARANOWSKA J., WIERZBA B., DANIELEWSKI M., Sprawozdanie z realizacji grantu badawczego „Modelowanie wzrostu warstwy azotowanej stali austenitycznej” N N507 463137, Szczecin 2012.
- [45] BASSO R.L.O., PASTORE H.O., SCHMIDT V., BAUMVOL I.J.R., ABARCA S.A.C., SOUZA F.S. DE, SPINELLI A., FIGUEROA C.A., GIACOMELLI C., Microstructure and corrosion behaviour of pulsed plasma-nitrided AISI H13 tool steel, *Corr. Sci.* 2010, vol. 52, s. 3133–3139.
- [46] BATZ W., MEHL R.F., WELLS C., Diffusion coefficient of carbon in austenite, *Trans. Metal Soc. AIME* 1950, vol. 188, s. 553–560.
- [47] BELMONTE T., JAOUŁ C., CZERWIEC T., DAVID N., Nitrocarburizing treatments using flowing afterglow processes, *Appl. Surf. Sci.* 2006, vol. 252, s. 8360–8366.
- [48] BIELAWSKI J., Formowanie warstwy azotowanej na stali ferrytyczno-austenitycznej X2CrNiMoN 2253, rozprawa doktorska, ZUT, Szczecin 2013.
- [49] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., Formation of nitrided layers on duplex steel – the influence of multiphase substrate, *Surf. Eng.* 2010, vol. 26, s. 299–304.
- [50] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., Właściwości azotowanej gazowo stali duplex, *Inż. Mat.* 2010, vol. 1, s. 7–22.
- [51] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., Zużycie tribokorozyjne azotowanej stali duplex, *Inż. Mat.* 2012, vol. 6, s. 693–696.
- [52] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., KOCHMAŃSKI P., Wpływ obróbki aktywującej na właściwości azotowanej stali duplex, *Inż. Mat.* 2011, vol. 4, s. 316–319.
- [53] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., Influence of gas nitriding conditions on formation of nitrided layer on duplex stainless steel, *Inż. Mat.* 2007, vol. 3–4, s. 607–610.

- [54] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., Microstructure and properties of layers on chromium steel, *Surf. Coat. Techn.* 2006, vol. 200, s. 6572–6577.
- [55] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., SZCZECIŃSKI K., Protective nitrided layers on ferrite-austenite chromium steel, *Mater. Sci.* 2005, vol. 11, no. 3, s. 221–225.
- [56] BIELAWSKI J., BARANOWSKA J., WYSIECKI M., Właściwości eksploatacyjne stali ferrytyczno-austenitycznej azotowanej niskotemperaturowo, *Inż. Mat.* 2010, vol. 4, s. 884–888.
- [57] BILLARD A., FOOS M., FRANTZ C., GANTOIS M., Corrosion-resistant and hard 310 stainless steel carbon coatings prepared by reactive d.c. magnetron sputtering, *Surf. Coat. Techn.* 1990, vol. 44/45, s. 521–532.
- [58] BLAWERT C., KALVELAGE H., MORDIKE B.L., COLLINS G.A., SHORT K.T., JIRASKOVA Y., SCHNEEWEISS O., Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3, *Surf. Coat. Techn.* 2001, vol. 136, s. 181–187.
- [59] BLAWERT C., MORDIKE B.L., COLLINS G.A., SHORT K.T., JIRASKOVA Y., SCHNEEWEISS O., PERINA V., Characterisation of duplex layer structures produced by simultaneous implantation of nitrogen and carbon into austenitic stainless steel X5CrNi189, *Surf. Coat. Techn.* 2000, vol. 128–129, s. 219–225.
- [60] BLAWERT C., MORDIKE B.L., JIRASKOVA Y., SCHNEEWEISS O., Structure and composition of expanded austenite produced by nitrogen plasma immersion ion implantation of stainless steels X6CrNiTi1810 and X2CrNiMoN2253, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 116–119, s. 189–198.
- [61] BLAWERT C., WEISHEIT A., MORDIKE B.L., KNOOP F.M., Plasma immersion ion implantation of stainless steel: austenitic stainless steel in comparison to austenitic-ferritic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 1996, vol. 85, s. 15–27.
- [62] BORGIOLI F., GALVANETTO E., BACCI T., PRADELLI G., Influence of the treatment atmosphere on the characteristics of glow-discharge treated sintered stainless steels, *Surf. Coat. Techn.* 2002, vol. 149, s. 192–197.
- [63] BOURJOT A., FOOS M., FRANTZ C., Basic properties of sputtered 310 stainless steel-nitrogen coatings, *Surf. Coat. Techn.* 1990, vol. 44/45, s. 533–542.
- [64] BOWEN A.W., LEAK G.M., Solute Diffusion in Alpha- and Gamma Iron, *Metall. Trans.* 1970, vol. 1, s. 1695–1700.
- [65] BROKMAN A., TULER F.R., A study of the mechanisms of ion nitriding by the application of a magnetic field, *J. Appl. Phys.* 1981, vol. 52, no. 1, s. 468–471.
- [66] BRÜHL S.P., CHARADIA R., SIMISON S., LAMAS D.G., CABO A., Corrosion behavior of martensitic and precipitation hardening stainless steels treated by plasma nitriding, *Surf. Coat. Techn.* 2010, vol. 204, s. 3280–3286.
- [67] BUCHHAGEN P., BELL T., Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitrided steel, *Comp. Mat. Sci.* 1996, vol. 7, s. 228–234.
- [68] BUHAGIAR J., DONG H., BELL T., Low Temperature Plasma Surface Alloying of Medical Grade Austenitic Stainless Steel with Carbon and Nitrogen, *BHM 2006*, 151, vol. 11, s. 446–450.
- [69] CAO Y., Surface hardening of austenitic stainless steels via low temperature colossal supersaturation, doctoral thesis, Case Western Reserve University, 2003.
- [70] CAO Y., ERNST F., MICHAL G.M., Colossal carbon supersaturation in austenitic stainless steels carburized at low temperature, *Acta Mater.* 2003, vol. 51, s. 4171–4181.
- [71] CHENG Z., LI C.X., DONG H., BELL T., Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 191, s. 195–200.
- [72] CHRISTIANSEN TH.L., *Low temperature surface hardening of stainless steel*, doctoral thesis, Technical University of Denmark 2006.
- [73] CHRISTIANSEN TH.L., DAHL K., SOMERS M.A.J., Nitrogen diffusion and nitrogen depth profiles in expanded austenite: experimental assessment, numerical simulation and role of stress, *Mat. Sci. Techn.* 2008, vol. 24, 159–166.
- [74] CHRISTIANSEN TH.L., HUMMELSHØJ TH.S., SOMERS M.A.J., *Low temperature thermochemical treatment of stainless steel; bridging from science to technology*, <http://www.mtu.mek.dtu.dk/English/Publications.aspx?lg=showcommon&id=e25b79fc-44d7-4a27-9028-999f38ac5924>, dostęp 11.04.2013.
- [75] CHRISTIANSEN TH., SOMERS M.A.J., Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel, *Struers J. Metallography* 2006, vol. 9, s. 1–17.
- [76] CHRISTIANSEN TH.L., SOMERS M.A.J., Controlled Dissolution of Colossal Quantities of Nitrogen in Stainless Steel, *Metall. Mat. Trans. A* 2006, vol. 37A, s. 675–682.
- [77] CHRISTIANSEN TH., SOMERS M.A.J., Determination of the concentration dependent diffusion coefficient of nitrogen in expanded austenite, *Int. J. Res.* 2008, vol. 99, s. 999–1005.
- [78] CHRISTIANSEN TH.L., SOMERS M.A.J., Low temperature gaseous nitriding and carburising of stainless steel, *Surf. Eng.* 2005, vol. 21, s. 445–450.
- [79] CHRISTIANSEN TH.L., SOMERS M.A.J., Low temperature surface hardening of stainless steel: the current status, in: *Int. Symp. On Surface Hardening of Corrosion Resistant Alloys*, May 25–26, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 2010.

- [80] CHRISTIANSEN TH., SOMERS M.A.J., On the crystallographic structure of S-phase. *Scripta Mater.* 2004, vol. 50, s. 35–37.
- [81] CORENGIA P., WALTHER F., YBARRA G., SOMMADOSSI S., CORBARI R., BROITMAN E., Friction and rolling–sliding wear of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, *Wear* 2006, vol. 260, s. 479–485.
- [82] CORENGIA P., YBARRA G., MOINA C., CABO A., BROITMAN E., Microstructure and corrosion behaviour of DC-pulsed plasma nitrided AISI 410 martensitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 187, s. 63–69.
- [83] CZERWIEC T., HE H., MARCOS G., THIRIET T., WEBER S., MICHEL H., Fundamental and Innovations in Plasma Assisted Diffusion of Nitrogen and Carbon in Austenitic Stainless Steels and Related Alloys, *Plasma Process. Polym.* 2009, vol. 6, s. 401–409.
- [84] CZERWIEC T., HE H., SAKER A., TRAN HUU L., DONG C., FRANTZ C., MICHEL H., Reactive magnetron sputtering as a way to improve the knowledge of metastable f.c.c. nitrogen solid solutions formed during plasma assisted nitriding of Inconel 690, *Surf. Coat. Techn.* 2003, vol. 174–175, s. 131–138.
- [85] CZERWIEC T., HE H., WEBER S., DONG C., MICHEL H., On the occurrence of dual diffusion layers during plasma-assisted nitriding of austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2006, vol. 200, s. 5289–5295.
- [86] CZERWIEC T., MARCOS G., THIRIET T., GUO Y., CLEYMAND F., BELMONTE T., Stress and strain in expanded austenite produced by plasma assisted diffusion treatments: characterization, modelling and implementation for surface patterning, in: *Int. Symp. On Surface Hardening of Corrosion Resistant Alloys*, May 25–26, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio 2010.
- [87] DAHLGREN S.D., Equilibrium phases in 304L stainless steel obtained by sputter deposition, *Met. Trans.* 1970, vol. 1, s. 3095–3102.
- [88] DAHM K., DEARLNEY P.A., S-phase coatings produced by unbalanced magnetron sputtering, *Surf. Eng.* 1996, vol. 12, no. 1, s. 61–67.
- [89] DAHM K.L., DEARLNEY P.A., On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L, *Proc. Inst. Mat. Eng.* 2000, vol. 214, s. 181–198.
- [90] DALIBON L., LASORSA C., CABO A., CIMETTA J., GARCÍA N., BRÜHL S.P., Tribological properties of SiNx films on PH stainless steel with and without nitriding as a pre-treatment, *Proc. Mat. Sci.* 2012, vol. 1, 313–320.
- [91] DEARNLEY P.A., NAMVVER A., HIBBERD G.G.A., BELL T., *Plasma Surface Engineering*, eds E. Broszeit, W.D. Munz, H. Oechsner, K.-T. Rie, G.K. Wolf, vol. 1, DGM Informationgesellschaft mbH, Oberursel, 1989, s. 219.
- [92] DONG H., S-phase surface engineering of Fe-Cr, Co-Cr and Ni-Cr alloys, *Int. Mat. Rev.* 2010, vol. 55, s. 65–98.
- [93] DONG H., ESFANDIARI M., LI X.Y., On the microstructure and phase identification of plasma nitrided 17-4PH precipitation hardening stainless steel *Surf. Coat. Techn.* 2008, vol. 202, s. 2969–2975.
- [94] EL-HOSSARY F.M., Effect of RF plasma nitriding power density on microhardness, structure and magnetic properties of 304 austenite stainless steel, *Surf. Eng.* 2000, vol. 16, no. 6, s. 491–494.
- [95] ERNST F., CAO Y., MICHAL G.M., Carbides in low-temperature-carburized stainless steel, *Acta Mater.* 2004, vol. 52, s. 1469–1477.
- [96] ERNST F., CAO Y., MICHAL G.M., HEUER A.H., Carbide precipitation in austenitic stainless steel carburized at low temperature, *Acta Mater.* 2007, vol. 55, s. 1895–1906.
- [97] ESHELBY J.D., Distortion of a Crystal by Point Imperfections, *J. App. Phys.* 1954, vol. 25, s. 255–261.
- [98] ESPITIA L.A., VARELA L., PINEDO C.E., TSCHIPTSCHIN A.P., Cavitation erosion resistance of low temperature plasma nitrided martensitic stainless steel, *Wear* 2013, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.12.029i>, dostęp 10.04.2013.
- [99] FARRELL K., SPECHT E.D., PANG J., WALKER L.R., RAR A., MAYOTTE J.R., Characterization of a carburized surface layer on an austenitic stainless steel, *J. Nucl. Mater.* 2005, vol. 343, s. 123–133.
- [100] FEWELL M.P., MITCHELL D.R.G., PRIEST J.M., SHORT K.T., COLLINS G.A., The nature of expanded austenite, *Surf. Coat. Techn.* 2000, vol. 31, s. 300–306.
- [101] FEWELL M.P., PRIEST J.M., BALDWIN M.J., COLLINS G.A., SHORT K.T., Nitriding at low temperature, *Surf. Coat. Techn.* 2000, vol. 131, s. 284–290.
- [102] FIGUEIREDO PINA C.G., DAHM K.L., FISHER J., DEARNLEY P.A., The damage tolerance of S-phase coated biomedical grade stainless steel, *Wear* 2007, vol. 263, s. 1081–1086.
- [103] FIGUEROA C.A., ALVAREZ F., MITCHELL D.R.G., COLLINS G.A., SHORT K.T., Previous heat treatment inducing different plasma nitriding behaviors in martensitic stainless steels, *J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Films* 2006, vol. 24, no. 5, s. 1795–1801.
- [104] FRANDSEN R.B., CHRISTIANSEN TH., SOMERS M.A.J., Simultaneous surface engineering and bulk hardening of precipitation hardening stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2006, vol. 200, s. 5160–5169.
- [105] FRYSKA S., *Powłoki typu (Fe, Cr, Ni)xN otrzymywane metodą reaktywnego rozpylania magnetronowego*, rozprawa doktorska, Szczecin 2013.

- [106] FRYSKA S., BARANOWSKA J., The pressure influence on the properties of S-phase coatings deposited by reactive magnetron sputtering, *Acta Physica Pol. A* 2013, vol. 123, s. 9145–9148.
- [107] FRYSKA S., BARANOWSKA J., SUSZKO T., Wpływ parametrów procesu na formowanie powłok z fazy S otrzymanych metodą PVD, *Elektronika* 2011, vol. 11, s. 14–17.
- [108] FU T., WEN C.S., LU J., ZHOU Y.M., MAC S.G., DONG B.H., LIU B.G., Sol-gel derived TiO₂ coating on plasma nitrided 316L stainless steel, *Vacuum* 2012, vol. 86, s. 1402–1407.
- [109] GALDIKAS A., MOSKALIOVIENE T., Modeling of stress induced nitrogen diffusion in nitrided stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2011, vol. 205, s. 3742–3746.
- [110] GALDIKAS A., MOSKALIOVIENE T., Stress induced nitrogen diffusion during nitriding of austenitic stainless steel, *Comput. Mat. Sci.* 2010, 50, 796–799.
- [111] GARCÍA MOLLEJA J., NOSEI L., FERRÓN J., BEMPORAD E., LESAGE J., CHICOT D., FEUGEAS J., Characterization of expanded austenite developed on AISI 316L stainless steel by plasma carburization, *Surf. Coat. Techn.* 2010, vol. 204, s. 3750–3759.
- [112] GODBOLE M.J., PEDRAZA A.J., PARK J.W., GEESEY G., The crystal structure of stainless steel films sputter-deposited on austenitic stainless steel substrates, *Scripta Metall. Mater.* 1993, vol. 28, s. 1201–1206.
- [113] GUNZEL R., BETZL M., ALPHONSA I., GRANGULY B., JOHN P.I., MUKHERJEE S., Plasma-source ion implantation compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 112, s. 307–309.
- [114] GUTIER P., DARBEIDA A., BILLARD A., FRANTZ C., STEBUT J. VON, Tribological behaviour of N- or O-doped austenitic stainless-steel magnetron sputter-deposited coatings, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 114, s. 148–155.
- [115] 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. Techn.* 2003, vol. 163–164, s. 331–338.
- [116] HERAS E. DE LAS, EGIDI D.A., CORENGIA P., GONZÁLEZ-SANTAMARÍA D., GARCÍA-LUIS A., BRIZUELA M., LÓPEZ G.A., FLORES MARTINEZ M., Duplex surface treatment of an AISI 316L stainless steel; microstructure and tribological behaviour, *Surf. Coat. Techn.* 2008, vol. 202, s. 2945–2954.
- [117] HEUER A.H., ERNST F., KAHN H., AVISHAI A., MICHAL G.M., PITCHURE D.J., RICKER R.E., Interstitial defects in 316L austenitic stainless steel containing “colossal” carbon concentrations: An internal friction study *Scripta Mater.* 2007, vol. 56, s. 1067–1070.
- [118] HOLCOMB W.F., Carburization of Type 304 stainless steel in liquid sodium, *Nucl. Eng. Design* 1967, vol. 6, s. 261–272.
- [119] HSIAO C.N., CHIOU C.S., YANG J.R., Aging reaction in a 17-PH stainless steel, *Metall. Chem. Phys.* 2002, vol. 74, s. 134–142.
- [120] HSU J.-P., WANG D., KAHN H., ERNST F., MICHAL G.M., HEUER A.H., Fatigue crack growth in interstitially hardened AISI 316L stainless steel, *Int. J. Fatigue* 2013, vol. 47, s. 100–105.
- [121] HUMMELSHOJ TH.S., CHRISTIANSEN TH.L., SOMERS M.A.J., Lattice expansion of carbon-stabilized expanded austenite, *Scripta Mater.* 2010, vol. 63, s. 761–763.
- [122] ICHII K., FUJIMURA K., TAKASE T., Structure of the ion-nitrided layer of 18-8 stainless steel, *Tech. Rep. Kansai Univ.* 1986, vol. 27, s. 135–144.
- [123] INOUE S., SAEKI T., UCHIDA H., KOTERAZAWA K., IWAS M., Effects of ion flux on the properties of dc magnetron-sputtered stainless steel films, *Vacuum* 2002, vol. 66, s. 257–261.
- [124] JACK K.H., WILD S., Nature of χ -Carbide and Its Possible Occurrence in Steels, *Nature* 1966, vol. 212, s. 248–252.
- [125] JELLESSEN M.S., CHRISTIANSEN TH.L., HILBERT L.R., MULLER P., Erosion–corrosion and corrosion properties of DLC coated low temperature gas-nitrided austenitic stainless steel, *Wear* 2009, vol. 267, s. 1709–1714.
- [126] JONES N.G., WARD-CLOSE C.M., BROWN P.M., DYE D., An evaluation of the tensile properties of a super-saturated carbon layer via in situ synchrotron diffraction, *Scripta Mater.* 2010, vol. 63, s. 85–88.
- [127] KAPPAGANTHU S.R., SUN Y., Formation of an MN-type cubic nitride phase in reactively sputtered stainless steel-nitrogen films, *J. Cryst. Growth* 2004, vol. 267, s. 385–393.
- [128] KAPPAGANTHU S.R., SUN Y., Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 198, s. 59–63.
- [129] KIM S.K., YOO J.S., PRIEST J.M., FEWELL M.P., Characteristics of martensitic stainless steel nitrided in a low-pressure RF plasma, *Surf. Coat. Techn.* 2003, vol. 163–164, s. 380–385.
- [130] KLIAUGA A.M., *Randschichtbeeinflussung von ferritisch-austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Stickstoffeinsatz*, Doktorarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1997.
- [131] KOCHMAŃSKI P., *Wpływ obróbki cieplnej nierdzewnych stali utwardzanych wydzieleniowo na proces ich azotowania gazowego*, praca doktorska, Politechnika Szczecińska, Szczecin 2006.

- [132] KOCHMAŃSKI P., BARANOWSKA J., Kinetics of low temperature nitriding of precipitation hardened stainless steel, *Def. Diff. Forum* 2011, vol. 312–315, s. 530–535.
- [133] KOCHMAŃSKI P., BARANOWSKA J., Structure and Properties of Gas Nitrided Layers on Nanoflex Stainless Steel, *Def. Diff. Forum* 2012, vol. 326–328, s. 291–296.
- [134] KOCHMAŃSKI P., BARANOWSKA J., Warstwy azotowane na odpornej na korozję stali utwardzanej wydzieleniowo, *Inż. Mat.* 2010, vol. 175, no. 3, s. 324–327.
- [135] KOCHMAŃSKI P., BARANOWSKA J., BIELAWSKI J., Wpływ aktywacji powierzchni na strukturę i właściwości warstw azotowanych gazowo na odpornej na korozję stali utwardzanej wydzieleniowo, *Inż. Mat.* 2010, vol. 4, s. 1022–1025.
- [136] KOCHMAŃSKI P., NOWACKI J., Influence of initial heat treatment of 17-4 PH stainless steel on gas nitriding kinetics, *Surf. Coat. Techn.* 2008, vol. 202, s. 4834–4838.
- [137] KOLSTER B.H., Verschleiss- und korrosionfeste Schichten auf austenitischen Stählen, *VDI-berichte* 1983, nr. 506, s. 107–113.
- [138] *Kolsterising® Corrosion resistant surface hardening of austenitic stainless steel*, ulotka reklamowa firmy Bodycote®.
- [139] LARISCH B., BRUSKY U., SPIES H.-J., Plasma nitriding of stainless steels at low temperatures, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 116–119, s. 205–211.
- [140] LEBRUN J.-P., MICHEL H., GANTOIS M., Nituration par bombardement ionique des aciers inoxydables 18–10, *Memoires Scientifiques Rev. Metallurg* 1972, vol. 69, s. 10–18.
- [141] LEYLAND A., LEWIS D.B., STEVENSON P.R., MATTHEWS A., Low temperature plasma diffusion treatment of stainless steel for improved wear resistance, *Surf. Coat. Technol.* 1993, vol. 62, s. 608–617.
- [142] LI C.X., BELL T., Corrosion properties of plasma nitride AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5% NaCl and 1% HCl aqueous solutions, *Corr. Sci.* 2006, vol. 48, s. 2036–2049.
- [143] LI X.Y., Low temperature plasma nitriding of 316 stainless steel – nature of S phase and its thermal stability, *Surf. Eng.* 2001, vol. 17, no. 2, s. 147–152.
- [144] LIANG W., XIAOLEI X., BIN X., ZHIWEI Y., ZUKUN H., Low temperature nitriding and carburizing of AISI304 stainless steel by a low pressure plasma arc source, *Surf. Coat. Techn.* 2000, vol. 131, s. 563–567.
- [145] LITTON F.B., MORRIS A.E., Carburization of type 316 stainless steel in static sodium, *J. Less-common Metals* 1970, vol. 22, s. 71–82.
- [146] LIU J., DONG H., BUHAGIAR J., SONG C.F., YU B.J., QIAN L.M., ZHOU Z.R., Effect of low-temperature plasma carbonitriding on the fretting behaviour of 316LVM medical grade austenitic stainless steel, *Wear* 2011, vol. 271, s. 1490–1496.
- [147] LIU W.J., BRIMACOMBE J.K., HAWBOLT E.B., Influence of composition on the diffusivity of carbon in steels–I. Non-alloyed austenite, *Acta Metall. Mater.* 1991, vol. 39, s. 2373–2380.
- [148] LIU Z., GUO-DONG WANG T., GAO W., Properties of 310S stainless steel coatings produced by unbalanced magnetron sputter deposition, *Mat. Characterization* 2005, vol. 54, s. 466–472.
- [149] LU Y.C., IVES M.B., CLAYTON C.R., Synergism of alloying elements and pitting corrosion resistance of stainless steel, *Corr. Sci.* 1993, vol. 35, s. 89–94.
- [150] MAENDL S., FRITZSCHE B., MANOVA D., HIRSCH D., NEUMANN H., RICHTER E., RAUSCHENBACH B., Wear reduction in AISI 630 martensitic stainless steel after energetic nitrogen ion implantation, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 195, s. 258–263.
- [151] MAENDL S., RAUSCHENBACH B., Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 186, s. 277–281.
- [152] MAENDL S., RAUSCHENBACH B., Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation, *J. Appl. Phys.* 2002, vol. 91, no. 12, s. 9737–9742.
- [153] MAENDL S., SCHOLZE F., NEUMANN H., RAUSCHENBACH B., Nitrogen diffusivity in expanded austenite, *Surf. Coat. Techn.* 2003, vol. 174–175, s. 1191–1195.
- [154] MALAVASI S., OUELDEENAOUA, FOOS M., FRANTZ C., Metastable Amorphous and Crystalline (α,σ) Phase in Physical Vapor Deposited Fe-(Cr)-Ni-C Deposits, *J. Vac. Sci. Techn.* 1987, vol. 5, no. 4, s. 1888–1891.
- [155] MANOVA D., MÄNDL S., NEUMANN H., RAUSCHENBACH B., Influence of annealing conditions on ion nitriding of martensitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2006, vol. 200, s. 6563–6567.
- [156] MANOVA D., THORWARTH G., MAENDL S., NEUMANN H., STRITZKER B., RAUSCHENBACH B., Variable lattice expansion in martensitic stainless steel after nitrogen ion implantation, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 2006, vol. 242, s. 285–288.
- [157] 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, *Surf. Coat. Techn.* 1998, vol. 99, s. 229–233.

- [158] MARCHEV K., HIDALGO R., LANDIS M., VALLERIO R., COOPER C.V., GIESSEN B.C., The metastable m phase layer on ion-nitrided austenitic stainless steels Part 2: Crystal structure and observation of its two-directional orientational anisotropy, *Surf. Coat. Techn.* 1999, vol. 112, s. 67–70.
- [159] MARTIN F.J., LEMIEUX E.J., NEWBAUER T.M., BAYLES R.A., NATISHAN P.M., KAHN H., MICHAL G.M., ERNST F., HEUER A.H., Carburization-induced passivity of 316L austenitic stainless steel, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, vol. 10, no. 12, s. C76–C78.
- [160] MARTIN F.J., NATISHAN P., LEMIEUX E.J., NEWBAUER T.M., RAYNE R.J., BAYLES R.A., KAHN H., MICHAL G.M., ERNST F., HEUER A.H., Enhanced corrosion resistance of stainless steel carburized at low temperature. *Metall. Mater. Trans. A* 2009, vol. 40A, s. 1805–1810.
- [161] MENTHE E., RIE K.-T., SCHULTZE J., SIMSON S., Structure and properties of plasma nitrided stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 1995, vol. 74/75, s. 412–416.
- [162] MICHAL G.M., ERNST F., HEUER A.H., Carbon paraequilibrium in austenitic stainless steel, *Metall. Trans. A: Phys. Metall. Mat. Sci.* 2006, vol. 37A, no. 6, s. 1819–1824.
- [163] MICHAL G.M., ERNST F.E., HEUER A.H., Ferromagnetism in interstitially hardened austenitic stainless steel induced by low temperature gas-phase nitriding, *Scripta Mater.* 2011, vol. 65, s. 1089–1092.
- [164] MICHAL G.M., ERNST F., KAHN H., CAO Y., OBA F., AGARWAL N., HEUER A.H., Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties, *Acta Mater.* 2006, vol. 54, s. 1597–1606.
- [165] MICHAL G.M., GU X., JENNINGS W.D., KAHN H., ERNST F., HEUER A.H., Paraequilibrium Carburization of Duplex and Ferritic Stainless Steels, *Metall. Mater. Trans. A* 2009, vol. 40A, s. 1781–1790.
- [166] MICHLER T., GRISCHKE M., BEWILOGUA K., DIMIGEN H., Properties of duplex coatings prepared by plasma nitriding and PVD Ti–C:H deposition on X20Cr13 ferritic stainless steel, *Thin Solid Films* 1998, vol. 322, s. 206–212.
- [167] MOSKALIOVIENE T., GALDIKAS A., RIVIÈRE J.P., PICHON L., Modeling of nitrogen penetration in polycrystalline AISI 316L austenitic stainless steel during plasma nitriding, *Surf. Coat. Techn.* 2011, vol. 205, s. 3301–3306.
- [168] MUSIL J., REGENT F., Formation of nanocrystalline NiCr–N films by reactive magnetron sputtering, *J. Vacuum Sci. Technology A* 1998, vol. 16, no. 6, s. 3301–3304.
- [169] OZTURK O., WILLIAMSON D.L., Phase and composition depth distribution analysis of low energy high flux N implanted stainless steel, *J. Appl. Phys.* 1995, vol. 77, no. 8, s. 3839–3850.
- [170] PANICAUD B., CHEMKHI M., ROOS A., RETRAINT D., Theoretical modelling of iron nitriding coupled with a nanocrystallisation treatment. Application to numerical predictions for ferritic stainless steels, *Appl. Surf. Sci.* 2012, vol. 258, s. 6611–6620.
- [171] PANTAZOPOULOS G., PAPAZOGLU T., PSYLLAKI P., SFANTOS G., ANTONIOU S., PAPADIMITRIOU K., SIDERIS J., Sliding wear behaviour of a liquid nitrocarburised precipitation-hardening (PH) stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 187, s. 77–85.
- [172] PARASCANDOLA S., GUNZEL R., GROTZSCHEL R., RICHTER E., MOLLER W., Analysis of deuterium induced nuclear reactions giving criteria for the formation process of expanded austenite, *Nuclear Instr. Methods in Physics Research B.* 1998, vol. 136–138, s. 1281–1285.
- [173] PARASCANDOLA S., MOELLER W., WILLIAMSON D.L., The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderated temperature, *Appl. Phys. Lett.* 2000, vol. 76, no. 16, 2194–2196.
- [174] PINEDO C.E., MONTEIRO W.A., On the kinetics of plasma nitriding a martensitic stainless steel type AISI 420, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 179, s. 119–123.
- [175] PRANEVICIUS L., TEMPLIER C., RIVERER J.P., MEHEUST P., PRANEVICIUS L.L., On mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2001, vol. 135, s. 250–257.
- [176] QI F., LENG Y.X., HUANG N., BAI B., ZHANG P.CH., Surface modification of 17-4PH stainless steel by DC plasma nitriding and titanium nitride film duplex treatment, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B* 2007, vol. 257, s. 416–419.
- [177] QUA J., BLAU P.J., ZHANG L., XU H., Effects of multiple treatments of low-temperature colossal supersaturation on tribological characteristics of austenitic stainless steel, *Wear* 2008, vol. 265, s. 1909–1913.
- [178] RAHMAN M., HAIDER J., DOWLING D.P., DUGGAN P., HASHMI M.S.J., Investigation of mechanical properties of TiN+MoS_x coating on plasma-nitrided substrate, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 200, s. 1451–1457.
- [179] RIVIÈRE J.P., TEMPLIER C., DECLÉMY A., REDJDAL O., CHUMLYAKOV Y., ABRASONIS G., Microstructure of expanded austenite in ion-nitrided AISI 316L single crystals, *Surf. Coat. Techn.* 2007, vol. 201, s. 8210–8214.
- [180] SAKER A., HE H., CZERWIEC T., LI X., TRAN HUU L., DONG C., MICHEL H., FRANTZ C., Reactive magnetron sputtering of Inconel 690 by Ar–N₂ plasma, *Thin Solid Films* 2008, vol. 516, s. 1029–1036.
- [181] SAKER A., LEROY CH., MICHEL H., FRANTZ C., Properties of sputtered stainless steel-nitrogen coatings and structural analogy with low temperature plasma nitrided layers of austenitic steels, *Mat. Sci. Eng. A.* 1991, vol. 140, s. 702–708.

- [182] SCHEUER C.J., CARDOSO R.P., PEREIRA R., MAFRA M., BRUNATTO S.F., Low temperature plasma carburizing of martensitic stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A* 2012, vol. 539, s. 369–372.
- [183] SCHEUER C.J., CARDOSO R.P., ZANETTI F.I., AMARAL T., BRUNATTO S.F., Low-temperature plasma carburizing of AISI 420 martensitic stainless steel: Influence of gas mixture and gas flow rate, *Surf. Coat. Techn.* 2012, vol. 206, s. 5085–5090.
- [184] SEDRIKS A.J., *Stainless Steel '84*, The Metal Society, UK, 1985, s. 125.
- [185] SHEDDEN B.A., KAUL F.N., SAMANDI M., WINDOW B., The role of energetic neutrals in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel coatings, *Surf. Coat. Techn.* 1997, vol. 97, s. 102–108.
- [186] SHIH T.-S., HUANG Y.-S., CHEN CH.-F., Constituted oxides/nitrides on nitriding 304, 430 and 17-4 PH stainless steel in salt baths over the temperature range 723 to 923 K, *Appl. Surf. Sci.* 2011, vol. 258, s. 81–88.
- [187] SHORT K.T., ZHANG Z., FINNIE K., COLLINS G.A., FIGUEROA C.A., A new duplex process for corrosion protection by PI^3 , *Mater. Lett.* 2008, vol. 62, s. 3156–3158.
- [188] SIENZ S., MAENDL S., RAUSCHENBACH B., In situ stress measurements during low-energy nitriding of stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2002, vol. 156, s. 185–189.
- [189] SKOŁEK-STEFANISZYN E., BURDYŃSKA S., MRÓZ W., WIERZCHOŃ T., Structure and wear resistance of the composite layers produced by glow discharge nitriding and PLD method on AISI 316L austenitic stainless steel, *Vacuum* 2009, vol. 83, s. 1442–1447.
- [190] SNYDER R.B., NATESAN K., KASSNER T.F., Kinetics of the carburization-decarburization process of austenitic stainless steel in sodium, *J. Nucl. Mater.* 1974, vol. 50, s. 259–274.
- [191] SOBIECKI J.R., KAZIOR J., WIERZCHOŃ T., Niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe spiekanej stali austenitycznej, *Inż. Mat.* 2005, vol. 5, s. 434–436.
- [192] SOUSA R.R.M. DE, ARAUJO F.O. DE, BARBOSA J.C.P., RIBEIRO K.J.B., COSTA J.A.P. DA, ALVES JR C., Nitriding using cathodic cage technique of austenitic stainless steel AISI 316 with addition of CH_4 , *Mater. Sci. Eng. A* 2008, vol. 487, s. 124–127.
- [193] SOUZA S.D. DE, OLZON-DIONYSIO M., MIOLA E.J., PAIVA-SANTOS C.O., Plasma nitriding of sintered AISI 316L at several temperatures, *Surf. Coat. Techn.* 2004, vol. 184, s. 176–181.
- [194] STAGNO E., PINASCO M.R., PALOMBARINI G., IENCO M.G., BOCCHINI G.F., Behaviour of sintered 410 low carbon steels towards ion nitriding, *J. Alloys Comp.* 1997, vol. 247, s. 172–179.
- [195] SUN Y., Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels, *J. Mater. Process. Techn.* 2005, vol. 168, s. 189–194.
- [196] SUN Y., BELL T., KOLOSVARY Z., FLIS J., The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma nitriding, *Heat Treatm. Met.* 1999, vol. 1, s. 9–16.
- [197] SUN Y., HARUMAN E., Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel, *Vacuum* 2006, vol. 81, s. 114–119.
- [198] SUN Y., HARUMAN E., Influence of processing conditions on structural characteristics of hybrid plasma surface alloyed austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2008, vol. 202, s. 4069–4075.
- [199] SUN Y., LI X., BELL T., Structural characteristics of low temperature plasma carburized austenitic stainless steel, *Mater. Sci. Techn.* 1999, vol. 15, no. 10, s. 1171–1178.
- [200] SUN Y., LI X.Y., BELL T., X-ray diffraction characterisation of low temperature plasma nitrided austenitic stainless steels, *J. Mat. Sci.* 1999, vol. 34, s. 4793–4802.
- [201] SUN Y., LUO N., BELL T., Three-dimensional characterisation of plasma nitrided surface topography, *Surf. Eng.* 1994, vol. 10, s. 279–286.
- [202] TERWAGNE G., COLAUX J., COLLINS G.A., BODART F., Structural and quantitative analysis of nitrided stainless steel coatings deposited by dc-magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 2000, vol. 377–378, s. 441–446.
- [203] TSUJIKAWA M., YAMAUCHI N., UEDA N., SONE T., HIROSE Y., Behavior of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 193, s. 309–313.
- [204] TSUJIKAWA M., YOSHIDA D., YAMAUCHI N., UEDA N., SONE T., TANAK S., Surface material design of 316 stainless steel by combination of low temperature carburizing and nitriding, *Surf. Coat. Techn.* 2005, vol. 200, s. 507–511.
- [205] UEDA N., YAMAUCHI N., SONE T., OKAMOTO A., TSUJIKAWA M., DLC film coating on plasma-carburized austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2007, vol. 201, s. 5487–5492.
- [206] US Patent 5,556,483, *Method of carburizing austenitic metal*, AIR WATER, INC., 1994.
- [207] US Patent 5,593,510, *Method of carburizing austenitic metal*, AIR WATER, INC., 1995.
- [208] US Patent 5,792,282, *Method of carburizing austenitic stainless steel and austenitic stainless steel products obtained thereby*, AIR WATER, INC., 1996.
- [209] US Patent 6,238,490, *Process for the treatment of austenitic stainless steel articles*, BODYCOTE HARDIFF BV, 2000.

- [210] US Patent 6,552,280, Surface-hardened austenitic stainless steel precision weight and process of making same, Mettler Toledo GmbH, 2003.
- [211] US Patent 693,012, *Carburizing in hydrocarbon gas*, M. Somers, Th. Christiansen, 2009.
- [212] US Patent 6,093,303, *Low temperature case hardening processes*, Swagelok Co, 2000.
- [213] WANG L., Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding, *Appl. Surf. Sci.* 2003, vol. 211, s. 308–314.
- [214] WARREN B.E., *X-ray diffraction*, New York, Addison-Wesley 1969.
- [215] WELLS C., MEHL R.F., Rate of diffusion of carbon in austenite in plain carbon, in nickel and in manganese steels, *Trans. AIME* 1940, vol. 140, s. 279–306.
- [216] WILLIAMSON D.L., DAVIS J.A., WILBUR P.J., Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing, *Surf. Coat. Techn.* 1998, vol. 103–104, s. 178–184.
- [217] WILLIAMSON D.L., OZTURK O., WEI R., 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. Techn.* 1994, vol. 65, s. 15–23.
- [218] WILLIAMSON D.L., WILBUR P.J., FICKETT F.R., PARASCANDOLA S., Role of ion-beam processing time in the deformation and growth of the high-nitrogen phase in austenitic stainless steel, *Stainless Steel 2000*, s. 333–352.
- [219] WU W., LI X., CHEN J., DONG H., Design and characterisation of an advanced duplex system based on carbon S-phase case and GiC coatings for 316LVM austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2009, vol. 203, s. 1273–1280.
- [220] XU X., WANG L., YU Z., QIANG J., HEI Z., Study of microstructure of low-temperature plasma-nitrided AISI 304 stainless steel, *Metal. Mat. Trans. A.* 2000, vol. 31, s. 1193–1199.
- [221] XU X., YU Z.H., WANG L., QIANG J., HEI Z., Phase depth distribution characteristic of the plasma nitrided layer on AISI 304 stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2003, vol. 162, s. 242–247.
- [222] XU X.L., WANG L., YU Z.W., HEI Z.K., Microstructural characterisation of plasma nitrided austenitic stainless steel, *Surf. Coat. Techn.* 2000, vol. 132, s. 270–274.
- [223] YAN M.F., LIU R.L., Influence of process time on microstructure and properties of 17-4PH steel plasma nitrocarburized with rare earths addition at low temperature, *Appl. Surf. Sci.* 2010, vol. 256, s. 6065–6071.
- [224] YAN M.F., LIU R.L., Martensitic stainless steel modified by plasma nitrocarburizing at conventional temperature with and without rare earths addition, *Surf. Coat. Techn.* 2010, vol. 205, s. 345–349.
- [225] YAN M.F., LIU R.L., WU D.L., Improving the mechanical properties of 17-4PH stainless steel by low temperature plasma surface treatment, *Mater. Design* 2010, vol. 31, 2270–2273.
- [226] ZAKROCZYMSKI T., FLIS J., LUKOMSKI N., MANKOWSKI J., Entry, transport and absorption of hydrogen in low-temperature plasma nitrided austenitic stainless steel, *Acta Mater.* 2001, vol. 49, s. 1929–1938.
- [227] ZHANG X., MISRA A., SCHULZE R.K., WETTELAND C.J., WANG H., NASTASI M., Critical factors that determine face-centered cubic to body-centered cubic phase transformation in sputterdeposited austenite stainless steel films, *J. Mater Res.* 2004, vol. 19, s. 1696–702.
- [228] ZHANG Z.L., BELL T., Structure and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steel, *Surf. Eng.* 1985, vol. 1, no. 2, s. 131–136.
- [229] ZHAO Z.B., REK Z.U., YALISOVE S.M., BILELLO J.C., Nanostructured chromium nitride films with a valley of residual stress, *Thin Solid Films* 2005, vol. 472, s. 96–104.
- [230] ZUKERMAN A., RAVEH Y., LANDAU R., WEISS R., SHNECK Y., SHNEOR H., KALMAN J.E., KLEMBERG-SAPHIEHA L. MARTINU, Tribological properties of duplex treated TiN/TiCN coatings on plasma nitrided PH15-5 steel, *Surf. Coat. Techn.* 2007, vol. 201, s. 6171–6175.

The low-temperature surface treatment of corrosion-resisting steel

Summary

The corrosion resisting steel gains importance in many fields of technology. Therefore many research and industrial centers are interested in improvement of its wear resistance maintaining its good corrosion resistance.

This book presents the current status of knowledge as regards surface treatment of corrosion-resistant steel. The presented subject relates to the so called low-temperature treatment, i.e. treatment which results in creation of surface layers composed of S phase or "extended ferrite". It is a specialist study, addressed to people working in steel surface treatment area. The first three chapters present the main types of diffusing treatment, such as nitriding, carburizing and carbonitriding, which are discussed in context of application to the various types of corrosion-resistant steel: austenitic, ferritic and martensitic, duplex steel and precipitation hardened steel. The significant microstructure aspects connected with generation of diffusing layers composed of S phase or "extended ferrite" are presented and application problems related to the influence of treatment parameters on properties of such layers are discussed. PVD technology for developing of corrosion-resistant steel properties opens new abilities. This topic is discussed in the next two chapters. The possibility of deposition of S-phase layers by physical methods and hybrid treatments allowing for formation of layers made of nitrided and/or carburized steel with coating applied by PVD method are presented. The last chapter summarizes the main diffusion process technology problems and indicates fields which require further studies.

Niedrigtemperatur-Oberflächenbehandlung von korrosionsbeständigem Stahl

Zusammenfassung

Korrosionsbeständiger Stahl gewinnt in vielen Bereichen der Technik immer mehr an Bedeutung. Deshalb ist das Problem der Verbesserung seiner Beständigkeit gegen den Verschleiß infolge der Reibung bei gleichzeitiger Beibehaltung guter Korrosionsbeständigkeit im Zentrum des Interesses von vielen Forschungsanstalten und der Industrie.

Im Buch wurde der aktuelle Wissensstand auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung von korrosionsbeständigem Stahl dargestellt. Die präsentierte Thematik betrifft die sog. Niedrigtemperaturbehandlung, d. i. solche, bei welcher es zum Herausbilden von Oberflächenschichten kommt, die aus der S-Phase oder dem „erweiterten Martensit“ gebaut sind. Die Arbeit hat einen spezialistischen Charakter und ist an Personen gerichtet, die auf dem Gebiet der Oberflächenbehandlung von Stahl tätig sind. In den drei ersten Kapiteln wurden grundsätzliche Typen der Diffusionsbehandlung dargestellt, wie das Nitrieren, Aufkohlen und Carbonitrieren, die im Kontext deren Einsatzes für verschiedene korrosionsbeständige Stahlsorten diskutiert wurden, wie: austenitischer, ferritischer und martensitischer Stahl, Duplexstahl und ausscheidungsharter Stahl. Es wurden wesentliche mikrostrukturelle Aspekte im Zusammenhang mit dem Bilden von Diffusionsschichten auf Basis der S-Phase oder des „erweiterten Martensits“ präsentiert als auch anwendungstechnische Probleme besprochen, die den Einfluss von Behandlungsparametern auf die Eigenschaften von solchen Schichten betreffen. Neue Möglichkeiten eröffnet die Verwendung von PVD-Verfahren für die Gestaltung der Eigenschaften von korrosionsbeständigem Stahl. Dieses Thema wurde in zwei folgenden Kapiteln besprochen. Es wurden Realisierungsmöglichkeiten der Verfahren zur Erzeugung von Schichten aus der S-Phase mit Hilfe von physikalischen Methoden dargestellt als auch von Hybridbehandlungsmethoden, die das Erzielen von Schichten erlauben, die aus nitriertem und/oder aufgekohltem Stahl mit einer im PVD-Verfahren aufgetragenen Schicht bestehen. Im letzten Kapitel wurden die grundsätzlichen verfahrenstechnischen Probleme der Diffusionsprozesse zusammengefasst und Wissensbereiche angezeigt, die weitere Forschungen erfordern.

Biblioteka Główna
Zachodniopomorskiego Uniwersytetu
Technologicznego w Szczecinie
CZ.56260



001-056260-00-0

CZ.22.04

ISBN 978-83-7663-161-5