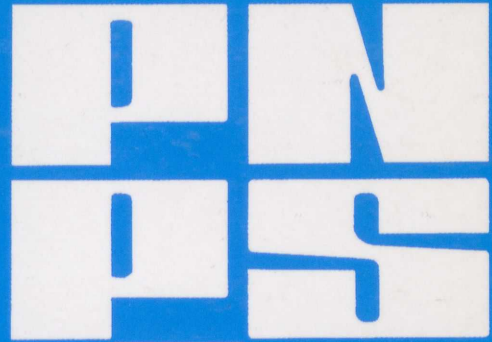


ISSN 0208-7979

**PRACE NAUKOWE
POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ**



596

JOLANTA BARANOWSKA

**NISKOTEMPERATUROWE AZOTOWANIE
STALI AUSTENITYCZNEJ**



SZCZECIN 2007

PRACE NAUKOWE POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ NR 596
INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ NR 21

JOLANTA BARANOWSKA

**NISKOTEMPERATUROWE AZOTOWANIE
STALI AUSTENITYCZNEJ**

Szczecin 2007

Recenzenci

JAN SIENIAWSKI
MIECZYŚLAW WYSIECKI



P.114567

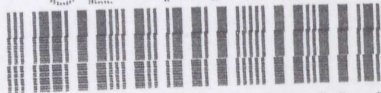
Opracowanie redakcyjne

JOLANTA ORKISZ

WYDANO ZA ZGODĄ
REKTORA POLITECHNIKI SZCZECIŃSKIEJ

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

CZ-P. 16343



013-114567-00-0

Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej
70-311 Szczecin, al. Piastów 50, tel. 091 449-47-60, e-mail: wydawnictwo@ps.pl
Wydanie pierwsze. Nakład 80 + 74. Ark. wydawniczych 9,2.
Druk: „Zapol”, 71-062 Szczecin, al. Piastów 42, tel. 091 434-10-21, zapol@zapol.com.pl

CD-P. 16343

SPIS TREŚCI

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
Podziękowania	9
1. Wstęp	11
2. Studium literatury — azotowanie stali austenitycznej	12
2.1. Mikrostruktura warstw azotowanych	15
2.2. Mechanizm wzrostu warstw	19
2.3. Parametry technologiczne procesu azotowania powierzchni	21
2.4. Azotowanie gazowe stali austenitycznej	22
3. Analiza danych literaturowych, ogólna ocena pracy	29
4. Budowa własna	31
4.1. Dobór i charakterystyka materiałów do badań	31
4.2. Metodyka badań	31
4.2.1. Stanowisko badawcze	31
4.2.2. Warunki technologiczne azotowania	32
4.2.3. Badania struktury warstw azotowanej	32
5. Wyniki badań	43
5.1. Wpływ temperatury powierzchni na wzrost warstw azotowych gazowego	43
5.1.1. Wpływ warunków rozprężania powietrza na mikrostrukturę warstw azotowanych gazowo	45
5.1.2. Inne metody składowania materiałów	70
5.2. Wpływ azotowania gazowego na mikrostrukturę i parownictwo	75
5.2.1. Kształt warstw warstw	75
5.2.2. Budowa wewnętrzna i własności fizyczne warstw azotowanych gazowo	76
5.2.3. Wpływ temperatury i prędkości na strukturę warstw azotowanych gazowo	76
5.3. Właściwości mechaniczne warstw azotowanych gazowo	77
5.3.1. Twardość i moduł sprężystości	77
5.3.2. Włóknistość histologiczna	77
5.3.3. Odporność na korozję	77
6. Analiza wyników badań	105
6.1. Analiza ogólna zaprezentowanych rezultatów azotowania powierzchni stali austenitycznej	105
6.2. Budowa fizyczna warstw azotowanych gazowo	111
6.3. Ocena możliwości zastosowania warstw azotowanych gazowo austenitycznej w procesie azotowania gazowego	115
6.4. Dobór warunków procesu azotowania gazowego stali austenitycznej w celu uzyskania warstw azotowanych gazowo	116
7. Wnioski	117

Mojemu Tacie

1963.11.21.17

SPIS TREŚCI NIEJSZYCH OZNACZEŃ

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
Podziękowania	9
1. Wstęp	11
2. Studium literaturowe — azotowanie stali austenitycznej	13
2.1. Mikrostruktura warstw azotowanych	13
2.2. Mechanizm wzrostu warstw	19
2.3. Parametry technologiczne procesu azotowania jonowego	21
2.4. Azotowanie gazowe stali austenitycznej	22
3. Analiza danych literaturowych, cel i zakres pracy	29
4. Badania własne	31
4.1. Dobór i charakterystyka materiału do badań	31
4.2. Metodyka badań	31
4.2.1. Stanowisko badawcze	31
4.2.2. Warunki technologiczne azotowania	33
4.2.3. Badanie struktury warstwy azotowanej	38
5. Wyniki badań	43
5.1. Wpływ aktywacji powierzchni na wzrost warstwy podczas azotowania gazowego	43
5.1.1. Wpływ warunków rozpylania jonowego na mikrostrukturę warstw azotowanych gazowo	43
5.1.2. Inne metody aktywacji powierzchni	70
5.2. Wpływ azotowania gazowego na mikrostrukturę i głębokość warstw	72
5.2.1. Kinetyka wzrostu warstw	72
5.2.2. Budowa fazowa i mikrostruktura warstw azotowanych gazowo	77
5.2.3. Wpływ temperatury i atmosfery na budowę fazową warstw podczas wyżarzania ...	90
5.3. Właściwości eksploatacyjne warstw azotowanych stali austenitycznej	94
5.3.1. Twardość i moduł sprężystości	94
5.3.2. Właściwości tribologiczne	97
5.3.3. Odporność na korozję	99
6. Analiza wyników badań	105
6.1. Analiza zjawisk zachodzących podczas niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej	105
6.2. Budowa fazowa warstw azotowanych stali austenitycznej	111
6.3. Ocena możliwości kształtowania właściwości eksploatacyjnych warstw azotowanych stali austenitycznej w procesie azotowania gazowego	113
6.4. Dobór warunków procesu azotowania gazowego stali austenitycznej w niskiej temperaturze ze wstępnym rozpylaniem jonowym	115
7. Wnioski	117

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ

- γ_N — faza tworząca się podczas niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej, występująca w literaturze pod określeniami: „faza S”, „faza m”, „faza ε' ”, „*expanded austenite*”; określenia γ_N^a i γ_N^b stosowane są dla postaci tej fazy wykazującej odpowiednio właściwości paramagnetyczne i magnetyczne;
- $\chi(N)$, $\chi(C)$ — austenit azotowy i węglowy
- α_A — stopień dysocjacji atmosfery azotującej wyznaczony w gazach wylotowych retorty
- a — stała sieciowa [nm]
- 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 , C_O — stężenie odpowiednio azotu, węgla i tlenu w warstwie wierzchniej stali austenitycznej wyznaczone metodą WDS [%mas.]
- 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 — głębokość warstwy azotowanej stali austenitycznej [μm]
- j_R — gęstość prądu mierzona podczas rozpylania [mA/cm^2]
- K — prędkość zużycia ściernego [m^2/N]
- p_R — ciśnienie mierzone w komorze rozpylającej [Pa]
- S_{hkl} — stała podatności sprężystej zależna od kierunku krystalograficznego [GPa]
- t_A — czas azotowania gazowego [h]
- t_R — czas rozpylania [s]
- t_W — czas wyżarzania [h]
- T_A — temperatura azotowania gazowego [$^{\circ}\text{C}$]
- T_R — min. temperatura warstwy wierzchniej podczas rozpylania jonowego [$^{\circ}\text{C}$]
- T_W — temperatura wyżarzania [$^{\circ}\text{C}$]
- ν — kąt padania wiązki rentgenowskiej podczas badania metodą dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania (GXRD)
- U_R — napięcie mierzone podczas rozpylania [V]
- w_R — gęstość mocy wyładowania jarzeniowego; $w_R = j_R \cdot U_R$ [W/cm^2]

- RD, ND, TD — kierunki wyznaczone na powierzchni badanej względem kierunku padania wiązki elektronowej podczas badania metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD)
- WA — warstwa azotowana

W ₀	—	gęstość masy wyładowania prądu [mA/cm ²]
U ₀	—	napięcie przyspieszające [kV]
U ₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₂₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₃₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₄₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₅₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₆₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₇₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₈₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₀	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₁	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₂	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₃	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₄	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₅	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₆	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₇	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₈	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₉₉	—	temperatura wyładowania [°C]
T ₁₀₀	—	temperatura wyładowania [°C]

1. Podziękowania

Pragnę wyrazić podziękowanie za ujęcie omawianej tematyki w sponsorowanych projektach badawczych:

- Ministerstwu Nauki i Informatyzacji; projekt badawczy nr 3T07 043 27 pt. „*Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznych*” realizowany w latach 2004—2007.
- Komisji Europejskiej: projekt badawczy nr HPMF-CT-2002-01741 pt. „*Nitriding of sintered stainless steel*”, w ramach programu Maria Curie Fellowship realizowany w okresie 2002—2003 w Universidad Politécnica de Valencia, Hiszpania
- European Synchrotron Radiation Facility: projekt badawczy pt. „*Investigation of the thermal stability of the phases formed during low temperature nitriding of austenitic steel*” realizowany na synchrotronie w Grenoble w kwietniu 2004,
- Fundacji Wasilewskiego i Clare Hall College: stypendium na badania w ramach projektu pt. „*Modelling of phase transformation in nitrated layers during nitriding at the low temperature*”, realizowanego w Cambridge University w okresie lipiec—wrzesień 2004,

Dziękuję również osobom, których zainteresowanie naukowe dla omawianego w pracy tematu pozwoliło na zrealizowanie dużej części badań w ich laboratoriach: prof. Bożenie Arnold z Hamburg University for Applied Science, prof. Vincente Amigo Borrás i dr. Davidowi Busquets Mataix z Universidad Politécnica de Valencia, prof. Harry Bhadeshia i dr. Kevinowi Knowles z Cambridge University, dr. Steve Franklin z Philips Center for Applied Technology w Eindhoven, dr. Gertowi Nolze z Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung w Berlinie. Ponadto dziękuję dr. Edwardowi Kusiorowi z Katedry Elektroniki AGH za inspirujące dyskusje dotyczące badań dyfrakcyjnych.

Serdecznie dziękuję kierownictwu Instytutu Inżynierii Materiałowej i władzom Wydziału, a przede wszystkim profesorowi Mieczysławowi Wysieckiemu, mojemu wieloletniemu opiekunowi naukowemu i profesorowi Zbigniewowi Rosłańcowi oraz kolegom i koleżankom z Zakładu Metaloznawstwa i Odlewnictwa za zrozumienie i popieranie wszelkich moich działań. Przede wszystkim pragnę jednak podziękować dr. inż. Kazimierzowi Szczecińskiemu za aktywne wsparcie w realizacji prac badawczych, inspirację oraz nieustającą zachętę do pogłębiania wiedzy i kontynuowania badań nad procesem azotowania.

1. WSTĘP

Stal austenityczna jest szeroko stosowana w technice i przemyśle, głównie ze względu na dużą odporność korozyjną. Wykorzystanie tej stali ograniczone jest przede wszystkim małą twardością i odpornością na ścieranie. Dlatego obróbka powierzchniowa prowadząca do poprawy właściwości użytkowych elementów wykonanych ze stali austenitycznej znajduje się ciągle w centrum uwagi badaczy. Podstawową obróbką prowadzącą do poprawy tych właściwości jest proces azotowania i jego pochodne. Właściwości stali austenitycznej powodują jednak, że proces ten jak dotąd nie znalazł zastosowania przemysłowego. Mały współczynnik dyfuzji azotu w tej stali powoduje, że skrócenie czasu obróbki wymaga wysokiej temperatury procesu azotowania ($> 530^{\circ}\text{C}$). Warstwa azotowana powstająca w tym procesie składa się z azotków żelaza i/lub chromu [160] i ma znacznie niższą odporność korozyjną w porównaniu z materiałem wyjściowym. Pasywna warstwa tlenków chromu tworząca się na powierzchni stali i zapewniająca dobrą odporność korozyjną, jednocześnie hamuje proces azotowania. Konieczne jest zatem wprowadzenie obróbki aktywującej, znacznie komplikującej proces technologiczny. Azotowanie stali austenitycznej rozwijało się więc w miarę rozwoju technik z wykorzystaniem plazmy. Warstwa tlenków usuwana jest wtedy w wyniku rozpylania jonowego.

Badania prowadzone przez Ichii i in. [93] i dotyczące azotowania jarzeniowego w niskiej temperaturze (400°C) były przełomowe w obróbce stali austenitycznej. Stwierdzono, że warstwa azotowana uzyskiwana w tych warunkach składa się z fazy azotkowej S (inaczej „*expanded austenite*”) [58,122,171,192], γ_N [1,71,101,145,153,181,192], faza m [130,131] czy ϵ' [3,67,91] o strukturze regularnej i sieci płasko-centrowanej. Charakteryzuje się ona dużą twardością i odpornością na ścieranie oraz dobrą odpornością korozyjną, porównywalną ze stalą austenityczną [55, 56, 74, 81, 83, 89, 100, 111,112, 114, 120, 133, 134, 155, 177, 180, 183, 191, 197].

Dobre właściwości zarówno mechaniczne jak i korozyjne warstw azotowanych otrzymanych w niskiej temperaturze spowodowały znaczne zainteresowanie się procesem azotowania w takich warunkach. Przedstawiono wiele hipotez badawczych dotyczących struktury krystalicznej oraz czynników wpływających na mechanizm i kinetykę wzrostu fazy γ_N (S). Dotąd jednak, mimo wielu prowadzonych prac, nie określono jednoznacznie mechanizmu powstawania tej fazy oraz jej struktury. Właściwości eksploatacyjne warstw azotowanych w niskiej temperaturze prezentowane w literaturze są często przeciwstawne zwłaszcza w odniesieniu do odporności korozyjnej. Większość wyników badań dotyczy wytwarzania warstw w efekcie obróbki jonowej. Azotowanie gazowe stali austenitycznej w temperaturze poniżej 500°C jest omawiane w ograniczonym zakresie. Nieliczne prace potwierdzają jednak możliwość uzyskiwania fazy γ_N także w warunkach obróbki gazowej [86, 99, 105, 169].

W prowadzonych od wielu lat badaniach własnych procesu azotowania gazowego stali [9—53, 172, 173] szczególnie uwzględniono rolę technik aktywujących powierzchnię

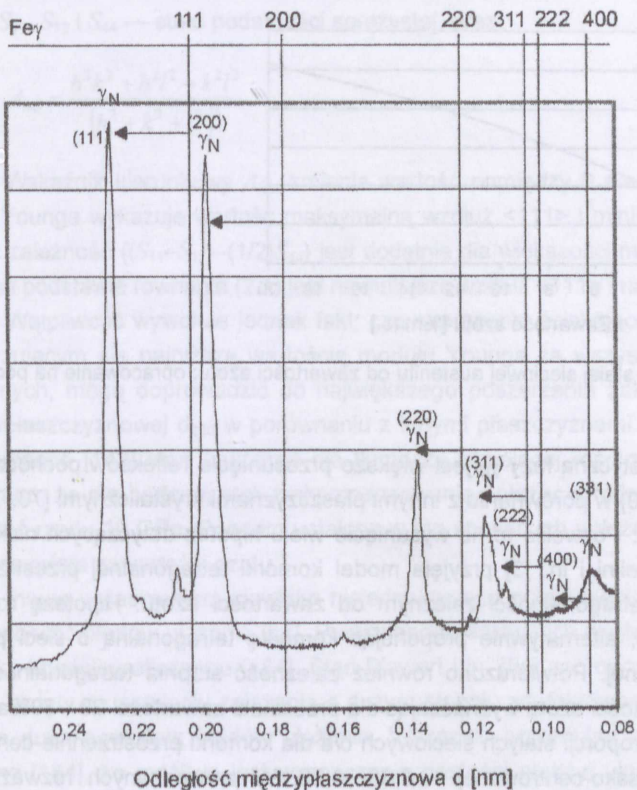
przed azotowaniem. Prowadzone w Zakładzie Metaloznawstwa i Odlewnictwa Instytutu Inżynierii Materiałowej Politechniki Szczecińskiej badania nad zastosowaniem rozpylania jonowego jako obróbki aktywującej dla procesu azotowania gazowego [10—13, 15, 24, 27, 28, 30, 32—41, 47] potwierdziły skuteczność tej metody także w zastosowaniu do stali austenitycznej [14, 16, 19, 20-23, 25, 26, 31, 39]. Połączenie wstępnej obróbki jonowej z konwencjonalnym azotowaniem gazowym pozwoliło ponadto na sformułowanie wielu hipotez badawczych dotyczących roli czynników wpływających na kształtowanie składu fazowego i mikrostruktury warstw podczas azotowania niskotemperaturowego stali. Wyniki tych badań stanowią istotne dopełnienie dotychczasowych danych literaturowych, w tym dotyczących także azotowania jonowego.

W analizie stanu zagadnienia prezentowanego w literaturze omówiono hipotezy dotyczące mechanizmów powstawania i wzrostu warstw zawierających fazę γ_N . Przedstawiono podstawowe czynniki związane z procesem technologicznym azotowania, oddziałujące na budowę i wzrost tych warstw. Zawarto również informacje dotyczące wpływu rozpylania jonowego na budowę warstw w procesie azotowania. Przeprowadzona analiza oraz dotychczasowe wyniki badań własnych, pozwoliły na sformułowanie celu pracy. Podstawowym celem badawczym jest kompleksowa analiza zjawisk zachodzących podczas niskotemperaturowego azotowania gazowego stali X10CrNi18-9 ze szczególnym uwzględnieniem warunków powstawania i wzrostu fazy γ_N . W efekcie przeprowadzonych badań ustalono oddziaływanie warunków technologicznych na budowę i wzrost warstw azotowanych gazowo (warunki procesu rozpylania jonowego, rodzaje aktywacji, skład atmosfery azotującej i temperatura procesu) oraz określono wpływ budowy warstw na ich właściwości eksploatacyjne (właściwości mechaniczne, odporność na ścieranie i korozję). Ponadto kompleksowa analiza oddziaływania warunków technologicznych umożliwiła wyodrębnienie czynników mających istotny wpływ na skład fazowy i mikrostrukturę warstw, a więc i na ich właściwości użytkowe. Poznanie morfologii składników mikrostruktury warstw powstających podczas azotowania gazowego ze wstępnym rozpylaniem jonowym, pozwoliło na określenie mechanizmu powstawania i wzrostu warstw zawierających fazę γ_N . Przedstawiono także możliwości kształtowania ich właściwości eksploatacyjnych. Rozwiązanie tych zagadnień badawczych stanowi istotne uzupełnienie stanu wiedzy z zakresu niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej. Dotyczy bowiem zarówno parametrów technologicznych obróbki jonowej, często nieuwzględnianych w wielu pracach, a wywierających zasadniczy wpływ na morfologię warstw jak i warunków obróbki gazowej, umożliwiających pełną kontrolę procesu kształtowania składu fazowego i kinetyki wzrostu warstw.

2. STUDIUM LITERATUROWE — AZOTOWANIE STALI AUSTENITYCZNEJ

2.1. Mikrostruktura warstw azotowanych

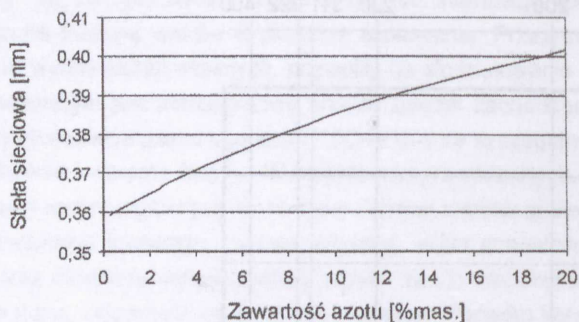
Podstawowym składnikiem fazowym warstw wytwarzanych na stali austenitycznej w niskiej temperaturze jest faza γ_N . Obraz powstającej podczas azotowania w temperaturze 400°C fazy obserwowany jest na dyfraktogramach w postaci serii refleksów dyfrakcyjnych towarzyszących refleksom od austenitu, ale przesuniętych w kierunku mniejszych kątów 2θ (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Dyfraktogram warstwy stali austenitycznej po azotowaniu gazowym zawierającej fazę γ_N ; strzałki – przesunięcie refleksów w stosunku do refleksów austenitu; GXR, promieniowanie synchrotronowe, $E = 9,25173$ keV [26]

Stwierdzono, że przesunięcie to zależy wprost proporcjonalnie od zawartości azotu [90, 131, 171, 185, 188]. Zależność położenia refleksów od zawartości azotu była w niektórych pracach podstawą sformułowania hipotezy, że faza γ_N jest przesyconym roztworem sta-

łym azotu w austenicie [75, 107, 122, 171, 192, 196]. Atomy azotu są przypadkowo rozmieszczone w komórce austenitu powodując zwiększenie stałej sieciowej. Istnieje też koncepcja roztworu przesyconego na podstawie M_4N [93, 192]. Obserwowana zależność stałej sieciowej austenitu od zawartości azotu jak i jej wielkość (rys. 2.2) potwierdza hipotezę roztworu przesyconego. Poparciem są również wyniki badań wykazujących, że faza γ_N nie tworzy się w warstwie azotowanej w postaci niezależnie zarodkujących wydzieleni [135, 156]. Warstwa złożona z tej fazy strukturalnie stanowi ciągłość z osnową austenityczną. Potwierdziły to badania metodą mikroskopii skaningowej powierzchni austenitu obserwowanej *in situ* podczas azotowania w temperaturze 400°C [193]. Obserwowano w miarę wnikania azotu w głąb warstwy, coraz to nowe pasma poślizgu, będące efektem wzrostu naprężeń. Nie stwierdzono natomiast pojawiania się zarodków nowej fazy. Faza γ_N jednak w odróżnieniu od austenitu jest ferromagnetyczna [55, 75, 78, 93, 96, 124, 142, 190].



Rys. 2.2. Zależność stałej sieciowej austenitu od zawartości azotu; opracowanie na podstawie [164]

Cechą charakterystyczną fazy γ_N jest większe przesunięcie refleksów pochodzących od płaszczyzn $\{200\}$ i $\{400\}$ w porównaniu z innymi płaszczyznami krystalicznymi [73, 78, 90, 131, 171, 187, 192, 193]. Pozwoliło to na wysunięcie wielu hipotez dotyczących niskiej symetrii sieci fazy γ_N . Angelini i in. [3] przyjęła model komórki tetragonalnej przestrzennie-centrowanej o stopniu tetragonalności zależnym od zawartości azotu. Hipotezę rozwinął Marchev i in. [130, 131], alternatywnie proponując komórkę tetragonalną o sieci płasko- i przestrzennie centrowanej. Potwierdzono również zależność stopnia tetragonalności komórki austenitu od zawartości azotu wyznaczając dla przedziału zawartości 20—30%at. charakterystyczne zakresy proporcji stałych sieciowych c/a dla komórki przestrzennie-centrowanej – 1,2—1,3 i dla płasko-centrowanej – 0,85—0,92. W prowadzonych rozważaniach uwzględniano także komórki elementarne o niskiej symetrii – jednoskośna, trójskośna i ortorombowa [55, 77, 78]. Badania metodą rentgenowską nie potwierdziły jednak poprawności tej hipotezy [128]. Zwiększenie stałej sieciowej a_{200} w porównaniu z innymi płaszczyznami tłumaczone jest także większą prędkością dyfuzji azotu wzdłuż płaszczyzn $\{200\}$ niż $\{111\}$ [189]. Podstawą próby wyjaśnienia różnej prędkości dyfuzji w różnych płaszczyznach krystalicznych, przedstawionej przez Ozturka i Williamsona [142] jest efekt „tunelowania” na mniej gęsto obsadzonych płaszczyznach $\{200\}$ w porównaniu z gęsto upakowanymi $\{111\}$.

Różnice w przesunięciach refleksów dyfrakcyjnych fazy γ_N tłumaczone są także obecnością dużych naprężeń ściskających w warstwie i zróżnicowaniem właściwości mechanicznych fazy γ_N w zależności od kierunku krystalograficznego [92, 158, 171]. Odskształcenie wzdłuż kierunku [h k l] w kryształach o strukturze regularnej, dla jednoosiowego stanu naprężeń, jest związane zależnością liniową z naprężeniami [139, 163]:

$$\varepsilon = \frac{1}{E_{hkl}} \sigma \quad (2.1)$$

Moduł Younga E_{hkl} określono zależnością:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = S_{11} - 2 \left\{ (S_{11} - S_{12}) - \frac{1}{2} S_{44} \right\} A_{hkl} \quad (2.2)$$

gdzie: S_{11} , S_{12} i S_{44} — stałe podatności sprężystej, oraz

$$A_{hkl} = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \quad (2.3)$$

Wskaźnik kierunkowy A_{hkl} zmienia wartość pomiędzy 0 dla $\langle 100 \rangle$ a $1/3$ dla $\langle 111 \rangle$. Moduł Younga wykazuje wartość maksymalną wzdłuż $\langle 111 \rangle$ i minimalną wzdłuż $\langle 100 \rangle$, ponieważ zależność $\{(S_{11} - S_{12}) - (1/2)S_{44}\}$ jest dodatnia dla większości metali [139]. Stąd odskształcenie na podstawie równania (2.1) jest najmniejsze wzdłuż $\langle 111 \rangle$ i największe wzdłuż $\langle 100 \rangle$.

Wątpliwość wywołuje jednak fakt, czy naprężenia ściskające w kierunku $\langle 100 \rangle$ charakteryzującym się najniższą wartością modułu Younga ze wszystkich kierunków krystalograficznych, mogą doprowadzić do największego poszerzenia zakresu wartości odległości międzypłaszczyznowej d_{200} w porównaniu z innymi płaszczyznami. Dlatego według Ozturka i Williamsona [142] stan naprężeń nie tłumaczy istniejącej różnicy w położeniu refleksów. Wykazano, że dla badanej stali zrekompensowanie położenia refleksów wymaga obecności naprężeń rzędu 10 GPa. Ponadto ustalone w ten sposób ich położenie odpowiada mniejszej niż rzeczywista zawartości azotu.

Innym wyjaśnieniem zjawiska niejednakowego przesunięcia refleksów dyfrakcyjnych jest obecność błędów ułożenia [54]. Prawdopodobieństwo ich wystąpienia zależy również od kierunku krystalograficznego [184]. Stąd Bławert i in. [54] zaproponowali model strukturalny fazy γ_N oparty na przyjęciu założenia o dużym stopniu zdefektowania sieci krystalicznej, opisanego dużą gęstością błędów ułożenia. Wykazali, przyjmując zależność ustaloną przez Warrena [184], że możliwe jest wyznaczenie gęstości błędów ułożenia, rekompensujących obserwowane przesunięcia refleksów:

$$\Delta(2\theta) = \frac{90\sqrt{3}\alpha \tan \theta_{hkl}}{\pi^2} c_{hkl} \quad (2.4)$$

gdzie: $\Delta(2\theta)^\circ$ — przesunięcie położenia refleksów od pozycji idealnej,

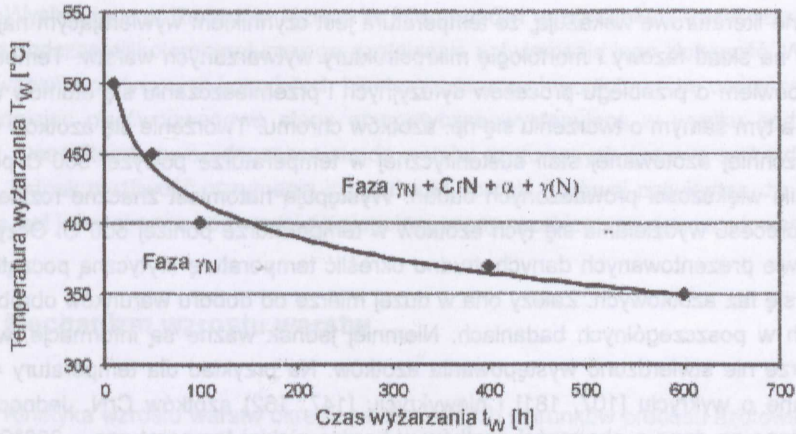
α — prawdopodobieństwo wystąpienia błędów ułożenia,

c_{hkl} — współczynniki zależne od orientacji krystalograficznej; dla sieci o komórce elementarnej płasko-centrowanej: $c_{111} = +1/4$, $c_{200} = -1/2$, $c_{220} = +1/4$, $c_{311} = -1/11$, $c_{222} = -1/8$ i $c_{400} = +1/4$.

Prowadzone rozważania teoretyczne potwierdza fakt, że azot w znaczny sposób obniża energię błędów ułożenia [195]. Xu i in. [193] udowodnili, że zniekształcenie komórki austenitu wyrażone wartością ilorazu d_{111}/d_{200} zwiększa się ze zmniejszaniem zawartości azotu w głąb warstwy, nie można więc tego wiązać z gęstością błędów ułożenia zwiększającą się ze wzrostem zawartości azotu zgodnie z zależnością (2.1). Podkreślić jednak należy, że prowadzone przez nich rozważania oparto na błędnym założeniu — przyjęto bowiem warstwę jednolitą na całej głębokości. W przypadku różnicy w głębokości warstw obserwowanej na ziarnach o różnej orientacji krystalograficznej [1, 92, 189], można przyjąć również występowanie znacznej różnicy w zawartości azotu. Prawdopodobnie stanowi to podstawę obserwowanych rozbieżności.

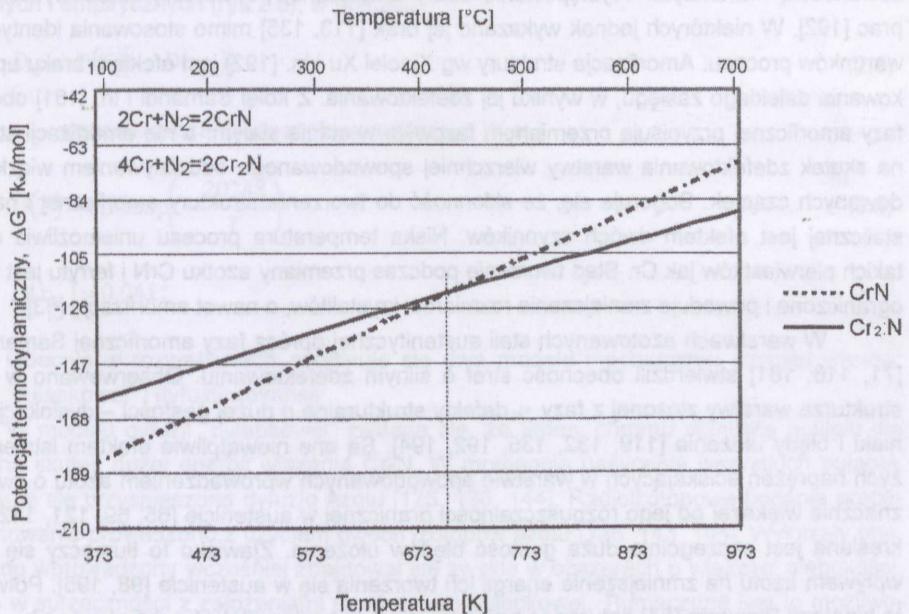
Istotną zmianę jakościową w analizie budowy komórki elementarnej wprowadziło otrzymanie fazy γ_N podczas reaktywnego rozpylenia magnetronowego [97, 176]. Kappaganthu i Sun [97], w zależności od zawartości azotu w atmosferze reakcyjnej (10—75%) otrzymali zawartość azotu w ziarnach fazy γ_N od 10 do 50%at. Fazę tę charakteryzowała nieodkształcona komórka o strukturze regularnej i sieci płasko-centrowanej. Uzyskane wyniki zaprzeczają więc istniejącym hipotezom o niskiej symetrii komórki elementarnej fazy γ_N i wskazują na istnienie innych przyczyn obserwowanego zaburzenia symetrii. Kappaganthu i Sun stwierdzili ponadto istnienie dwóch faz: jednej o zmiennej zawartości azotu od 10% do ok. 45%at., czyli właściwej fazy γ_N — roztworu stałego azotu w austenicie oraz drugiej, azotku typu MN (gdzie M odpowiada składowi chemicznemu stali austenitycznej) również o strukturze regularnej i sieci płasko-centrowanej oraz stałej sieciowej $a = 0,432$ — $0,433$ nm.

Badania metodami dyfrakcji elektronowej na cienkich foliach, generalnie potwierdziły regularną budowę komórki. Często jednak wyniki dyfrakcji elektronowej [62, 115] odbiegają od wartości stałych sieciowych określonych na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej. Rozbieżności w wynikach badań tłumaczy się najczęściej metastabilnością fazy γ_N . Ulega ona w próżni rozpadowi na austenit o nieznacznie tylko zwiększonej stałej sieciowej ($a = 0,37$ — $0,38$ nm). Metastabilny charakter fazy γ_N potwierdzono w wielu pracach [69, 117, 118, 132, 141]. W większości prowadzonych badań ustalono, że długotrwałe wygrzewanie fazy γ_N prowadzi do jej rozpadu na azotek CrN i ferryt [118, 132, 181, 194]. Często w miejsce ferrytu identyfikowany jest także martenzyt [96, 110, 119, 192]. Znane są również prace, w których wykazano rozpad fazy γ_N na austenit azotowy $\gamma(N)$ i azotek CrN [117] lub na azotki CrN i Cr₂N [61, 153]. Według Christiansena i in. [69] mechanizm rozpadu fazy γ_N zależy od składu chemicznego stali austenitycznej, wpływającego na zakres stabilności termodynamicznej austenitu oraz od temperatury wyżarzania. Badania przeprowadzone przez Li w argonie [117] wykazały ponadto, że stabilność termiczna fazy γ_N zależy od czasu wyżarzania (rys.2.3). Azotki CrN i Cr₂N są często obserwowane w warstwie przypowierzchniowej warstwy azotowanej [60, 121], dlatego przypuszcza się, że ich obecność w tym obszarze warstwy spowodowana jest stopniową przemianą fazy γ_N podczas obróbki.



Rys. 2.3. Stabilność fazy γ_N w zależności od temperatury i czasu wyżarzania; opracowanie na podstawie [117]

Zgodnie z potencjałem termodynamicznym tworzenia się azotków CrN i Cr₂N (rys. 2.4) powyżej temperatury 430°C bardziej stabilny jest azotek Cr₂N. Obecność wydzieliń azotku CrN w warstwach azotowanych w temperaturze powyżej 430°C tłumaczona jest kinetyką wzrostu azotków [87]. Wzrost azotku CrN o strukturze regularnej i sieci płasko-centrowanej jest w niskiej temperaturze (<500°C) łatwiejszy (następuje wielokierunkowo) w porównaniu z azotkiem Cr₂N o strukturze heksagonalnej. Wzrost azotku Cr₂N jest możliwy tylko w ściśle określonych kierunkach krystalograficznych i może być łatwo zahamowany [116].



Rys. 2.4. Potencjał termodynamiczny $T-\Delta G^0$ tworzenia się azotków CrN i Cr₂N w zależności od temperatury; opracowanie na podstawie [87]

Dane literaturowe wskazują, że temperatura jest czynnikiem wywierającym najsilniejszy wpływ na skład fazowy i morfologię mikrostruktury wytwarzanych warstw. Temperatura decyduje bowiem o przebiegu procesów dyfuzyjnych i przemieszczaniu się atomów w sieci austenitu, a tym samym o tworzeniu się np. azotków chromu. Tworzenie się azotków w warstwie wierzchniej azotowanej stali austenitycznej w temperaturze powyżej 500°C potwierdzają wyniki większości prowadzonych badań. Występują natomiast znaczne rozbieżności w ocenie procesu wydzielania się tych azotków w temperaturze poniżej 500°C. Oczywiście na podstawie prezentowanych danych, trudno określić temperaturę krytyczną początku wydzielania się faz azotkowych. Zależy ona w dużej mierze od doboru warunków obróbki prowadzonych w poszczególnych badaniach. Niemniej jednak ważne są informacje, w jakiej temperaturze nie stwierdzono występowania azotków. Na przykład dla temperatury 450°C, istnieją dane o wykryciu [107, 181] i niewykryciu [147, 162] azotków CrN. Jednocześnie przedstawiane są dane o obecności azotków w bardzo niskiej temperaturze – 380°C [123]. Natomiast w innych badaniach stwierdzono ich brak w warstwie w temperaturze 420°C [119]. Niewątpliwie rozbieżności te mają związek z rodzajem prowadzonej obróbki i warunkami procesu. W pracy [162] porównano skład fazowy warstw uzyskanych w procesie azotowania jarzeniowego i implantacji jonowej. Obecność azotków chromu w temperaturze 450°C stwierdzono tylko w warstwach wytworzonych tą pierwszą metodą.

Interesujące informacje dotyczące budowy warstw implantowanych azotem w zakresie temperatury 150–520°C przedstawił Samandi i in. [115, 161]. W warstwach azotowanych w zakresie temperatury 150–450°C stwierdził obecność w obszarze przypowierzchniowym strefy amorficznej lub nanokrystalicznej złożonej z wydzielań azotku CrN i ferrytu z niewielką zawartością martenzytu. Występowanie strefy amorficznej potwierdziły także wyniki innych prac [192]. W niektórych jednak wykazano jej brak [113, 135] mimo stosowania identycznych warunków procesu. Amorfizacja struktury wg Xiaolei Xu i in. [192] jest efektem braku uporządkowania dalekiego zasięgu, w wyniku jej zdefektowania. Z kolei Samandi i in. [161] obecność fazy amorficznej przypisują przemianom fazowym w stanie stałym, a nie amorfizacji struktury na skutek zdefektowania warstwy wierzchniej spowodowanego oddziaływaniem wiązki naładowanych cząstek. Sugeruje się, że skłonność do tworzenia struktury amorficznej i nanokrystalicznej jest efektem dwóch czynników. Niska temperatura procesu uniemożliwia dyfuzję takich pierwiastków jak Cr. Stąd tworzenie podczas przemiany azotku CrN i ferrytu jest bardzo ograniczone i powoduje zmniejszenie rozmiarów krystalitów, a nawet amorfizację [63].

W warstwach azotowanych stali austenitycznej oprócz fazy amorficznej Samandi i in. [71, 116, 161] stwierdzili obecność stref o silnym zdefektowaniu. Obserwowano w mikrostrukturze warstwy złożonej z fazy γ_N defekty strukturalne o dużej gęstości – dyslokacje, bliźniaki i błędy ułożenia [119, 132, 135, 192, 194]. Są one niewątpliwie efektem istnienia dużych naprężeń ściskających w warstwie spowodowanych wprowadzeniem azotu o zawartości znacznie większej od jego rozpuszczalności granicznej w austenicie [65, 69, 121, 142]. Podkreślana jest szczególnie duża gęstość błędów ułożenia. Zjawisko to tłumaczy się silnym wpływem azotu na zmniejszenie energii ich tworzenia się w austenicie [98, 195]. Potwierdza to hipotezę Bławerta [54] dotyczącą przesunięcia położenia refleksów dyfrakcyjnych.

Występujące w literaturze różnice w interpretacji i opisie zjawisk zachodzących w austenicie podczas niskotemperaturowego azotowania potwierdzają jego złożoność. W większości rozważań teoretycznych i przyjętych hipotez badawczych podjęto próbę oceny tych zjawisk uwzględniając nierównowagowe stany energetyczne występujące w wyniku oddziaływania plazmy. Dane literaturowe odnoszące się do warstw azotowanych gazowo są bardzo ograniczone. Jednak możliwość utrzymania ich podczas obróbki gazowej potwierdza, że interpretacja taka jest jednostronna i prowadzi do niepełnej oceny przebiegu procesu azotowania.

2.2. Mechanizm wzrostu warstw

Kinetyka wzrostu warstw określona dla różnych warunków procesu azotowania wskazuje, że zależy ona od zawartości azotu w fazie γ_N [107, 132, 147, 152, 162, 170, 185]. Szczegółowe badania Maendla i Rauchenbacha [125] pozwoliły ustalić, że wartość współczynnika dyfuzji w fazie γ_N wzrasta z zawartością azotu w warstwie. Przyznają jednak, że dla wyjaśnienia tego zjawiska brak jest przekonujących argumentów. Rozkład zawartości azotu w warstwach, charakteryzujący się gwałtownym zmniejszeniem jego stężenia w kierunku osnowy, sugeruje występowanie układu dwufazowego: fazy γ_N o dużej wartości współczynnika dyfuzji i fazy austenicznej o bardzo małej wartości współczynnika dyfuzji. Saker i in. [158] również stwierdzili, że taki rozkład zawartości azotu w warstwie jest możliwy tylko przy założeniu zależności wartości współczynnika dyfuzji od zawartości azotu w austenicie. W prowadzonej symulacji stosowali zależność, zapewniającą dobrą korelację wyników teoretycznych i empirycznych (rys.2.5), w postaci:

$$D_N = D(T)[1 + D(x_N)] \quad (2.5)$$

gdzie: x_N — stężenie procentowe azotu w austenicie [%at.]

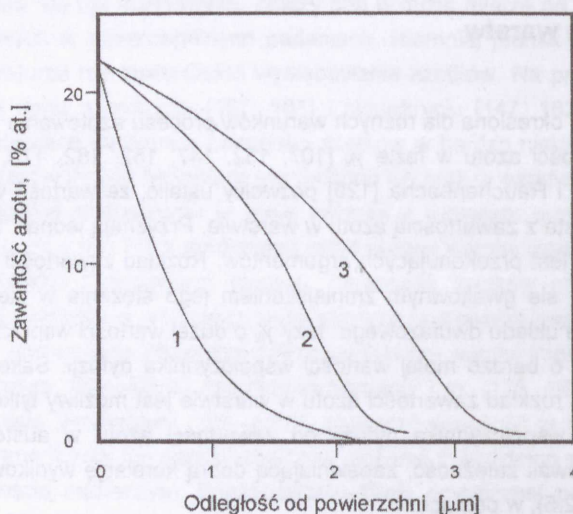
$$D(T) = 0,91 \exp\left(-\frac{20248}{T}\right) \quad (2.6)$$

$$D(x_N) = 0,04x_N^2 \quad (2.7)$$

Obecnie w rozważaniach przyjmuje się dwa modele mechanizmu wzrostu warstw: dyfuzji „pułapkowej” i dyfuzji wakansji.

W modelu dyfuzji „pułapkowej” zakłada się, że atomy chromu stanowią pułapki dla azotu na skutek dużej energii wiązania Cr-N. W momencie nasycenia wszystkich pułapek obserwuje się przyspieszoną dyfuzję azotu [125, 136, 144]. Radioizotopowe badania procesu azotowania prowadzono z użyciem dwóch izotopów azotu [136, 143, 144]. Wykazały one, że izotop wprowadzony wcześniej znajdował się zwykle w obszarach o większej głębokości. Jest to w sprzeczności z założeniami teorii dyfuzji pułapkowej. Tłumaczone jest to możliwością wymiany pomiędzy atomami znajdującymi się w roztworze i wprowadzanymi do roztwo-

ru w procesie azotowania. Za poprawnością tego modelu przemawia zgodność obliczonego rozkładu zawartości azotu w warstwie z rozkładem uzyskanym doświadczalnie. Najnowsze badania prowadzone przez Maendla i Rauschenbacha [125, 126] wykazały jednak, że zawartość azotu w warstwie jest niezależna od zawartości chromu. Stwierdzono także, że możliwe jest tworzenie się fazy γ_N na osnowie węgla [54, 69, 95], w której energia wiązania Cr-C jest prawie dwukrotnie mniejsza niż dla azotu [84]. Podaje to w wątpliwość wyjaśnienie za pomocą tego samego modelu mechanizmu dyfuzji wzrostu warstw zbudowanych z fazy γ_N opartej na rozpuszczonym azocie i węgla.



Rys. 2.5. Zmiana stężenia azotu w warstwie powierzchniowej obliczona na podstawie II prawa Ficka z uwzględnieniem współczynnika dyfuzji zależnego od stężenia azotu w warstwie [158]; przyjęte warunki procesu: 1 — $c_N = 22\% \text{at.}$, $t_A = 120 \text{ h}$, D_N niezależne od stężenia; i dla D_N zależnego od stężenia: 2 — $c_N = 22\% \text{at.}$, $t_A = 60 \text{ h}$; 3 — $c_N = 22\% \text{at.}$, $t_A = 120 \text{ h}$

Model proponowany przez Brokmana i Tulera [64] zakłada natomiast, że wakanse tworzące się na powierzchni w wyniku oddziaływania wiązki jonów dyfundują w głąb materiału w postaci kompleksu defektowego, pary wakans-jon. Atomy azotu dyfundują znacznie szybciej niż w materiale bez wakansów ze względu na małą energię aktywacji ruchu wakansów. Otrzymane zależności wartości współczynnika dyfuzji od gęstości prądu świadczą o poprawności przyjętego modelu i założeń: Podobny mechanizm wzrostu warstwy również oparty na generowaniu wakansów podczas obróbki jonowej przedstawili autorzy pracy [146]. Szybkość wprowadzania atomów azotu podczas procesu azotowania jest większa od szybkości generowania defektów w wyniku oddziaływania wiązki. Prowadzi to do przesycania azotem austenitu w stali i charakterystycznego rozkładu stężenia azotu w warstwie. Jednak mimo wyników badań i oceny zdefektowania warstwy azotowanej, potwierdzających wzrastającą gęstość defektów w warstwie z czasem trwania procesu [4, 95], stwierdzono, że dyfuzja atomów azotu jest większa w porównaniu z dyfuzją wakansów. Stąd wniosek, że nie mecha-

nizm wakansowy dyfuzji decyduje o kinetyce wzrostu warstwy azotowanej. Proponuje się wyjaśnienie, że wzrastająca gęstość wakansów jest rezultatem zwiększającej się zawartości azotu. Podobne założenia przyjęto w modelu proponowanym przez Praneviciusa i in. [146] – przemieszczenie atomów na powierzchni wzbudzone przez oddziaływanie jonów azotu jest podstawowym mechanizmem napędowym silnego strumienia atomów od materiału do powierzchni. Strumień ten powoduje zmniejszenie energii powierzchniowej podwyższonej w wyniku rozwinięcia powierzchni przez oddziaływanie wiązki jonowej.

Podkreślić należy, że omawiane modele nie wyjaśniają dlaczego faza γ_N powstaje również w warunkach azotowania gazowego – nie dochodzi wtedy do powstawania defektów w wyniku oddziaływania wiązki jonowej.

Innym istotnym zagadnieniem charakterystyki warstw azotowanych na stali austenitycznej jest zależna od orientacji krystalograficznej kinetyka wzrostu [92, 142]. Badania przeprowadzone przez He i in. [92] z zastosowaniem dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych, wykazały wyraźną zależność głębokości warstwy od orientacji krystalograficznej. Uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu jest [100] prostopadły do azotowanej powierzchni. Wskazuje to na zbieżność ustalonych obserwacji z anizotropią właściwości mechanicznych fazy γ_N . Podobne badania zależności głębokości warstw od orientacji krystalograficznej prowadzili Ozturk i Williamson [141, 142]. Potwierdzili oni taką samą zależność dla zawartości azotu – ziarna austenitu o kierunku [100] prostopadłym do powierzchni mają większą zawartość azotu. Wyniki te potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia, iż szybkość wzrostu warstwy azotowanej jest proporcjonalna do zawartości azotu w warstwie. Ciągłe jednak brak jest jednoznacznego wyjaśnienia przyczyn tego zjawiska.

2.3. Parametry technologiczne procesu azotowania jonowego

Dane literaturowe nie pozwalają na jednoznaczne określenie wpływu parametrów obróbki jonowej na kinetykę wzrostu warstw. Uwzględniają bowiem wyniki różnych odmian procesu azotowania prowadzonych w zróżnicowanych warunkach technologicznych. Występuje jednak zgodność w ocenie, że warstwy o większej zawartości azotu wzrastają szybciej. Brak jest już jednak jednoznacznego potwierdzenia hipotez badawczych wyjaśniających proces tworzenia się fazy o wyższej lub niższej zawartości azotu. Przyjęto, że temperatura jest czynnikiem niewątpliwie oddziałującym na zawartość azotu w fazie γ_N [107, 117, 132, 153, 181, 182]. Jednocześnie zawartość bezwzględna azotu w warstwie i jej głębokość dla tej samej temperatury może być różna w zależności od rodzaju procesu azotowania. Ustalono, że na szybkość wzrostu warstwy mają wpływ zarówno parametry charakteryzujące plazmę jak i czynniki związane z prowadzeniem procesu azotowania.

Przeprowadzone badania wskazują, że składnikiem chemicznym plazmy wywierającym najsilniejszy wpływ na efektywność obróbki jonowej jest wodór [104, 107, 148, 159, 192]. W badaniach Kumara i in. [104] przeprowadzonych z użyciem plazmy niskociśnieniowej wykazano, że dodatek wodoru – w ilości 5–50% – do plazmy azotowej może zwiększyć głębokość warstwy nawet trzykrotnie w stosunku do czystej plazmy azotowej. Inni autorzy

[148, 159] obserwowali nawet 6—10-krotny wzrost głębokości warstwy przy zwiększeniu udziału wodoru w atmosferze. Sugeruje się, że skuteczność wodoru może wynikać ze specyfiki jego oddziaływania z powierzchnią obrabianą. Nie stwierdzono natomiast dodatniego oddziaływania wodoru w technikach implantacji [62, 104, 130, 136, 185]. Najczęściej wskazywanym parametrem plazmy decydującym o głębokości warstw azotowanych jest ilość jonów. Podwyższenie gęstości prądowej lub dawki jonów powoduje zwiększenie prędkości wzrostu warstwy azotowanej [59, 75, 80, 113, 120, 185]. Istnieją natomiast przeciwstawne obserwacje dotyczące wpływu napięcia [57, 80, 90, 107, 113, 120, 185] i energii jonów [8, 59, 113]. W obróbkach jonowych pulsacyjnych jako dodatkowy parametr poprawiający kinetykę wzrostu warstwy azotowanej wskazywana jest częstotliwość pulsów stosowanej plazmy [132].

Oprócz parametrów charakteryzujących plazmę, istnieje wiele innych czynników, wpływających w różnym stopniu na proces wytwarzania warstw azotowanych. Do takich należą:

- Sposób nagrzewania wsadu do temperatury obróbki; stosowane są dwie metody nagrzewania, jedna z użyciem plazmy i druga z zastosowaniem układu grzejnego pozwalającego osiągnąć temperaturę obróbki bez oddziaływania plazmy. Stwierdzono, że wstępne nagrzanie wsadu do temperatury obróbki prowadzi do uzyskania warstwy o mniejszej głębokości w porównaniu z bezpośrednim nagrzewaniem plazmą [57].

- Wstępne oczyszczenie – proces azotowania jonowego prowadzi się zwykle po wstępnym oczyszczaniu (rozpylaniu jonowym), najczęściej w Ar i/lub H₂. Oczyszczanie w wodorze zwiększa efektywność azotowania. Fewell i Priest [79, 148] stwierdzili wyraźny wzrost głębokości warstwy azotowanej w efekcie zastosowanego oczyszczania wstępnego w wodorze. Abransonis [2] i Sobiecki [167] w badaniach wstępnego rozpylania w argonie stwierdzili jego negatywny wpływ na równomierność i głębokość otrzymanych warstw azotowanych.

2.4. Azotowanie gazowe stali austenitycznej

Azotowanie gazowe jest jedną z podstawowych obróbek ciepłno-chemicznych stali prowadzącą do modyfikacji warstwy wierzchniej. W przypadku stali austenitycznej łatwo ulegającej pasywacji, warstwa tlenków stanowi zaporę dla procesu wnikania azotu. Dlatego proces azotowania tej stali wymaga dodatkowego zabiegu usuwającego warstwę tlenków, a więc aktywującego powierzchnię. Stosuje się w praktyce wiele aktywacji:

- chemiczną: trawienie, dodatek aktywnych gazów do atmosfery obróbczej (np. NH₄Cl [86, 87, 102, 103]), nanoszenie powłok aktywnych (np. fosforanowanie, elektrolityczne powłoki niklowe [69, 168], siarkowanie [157]);

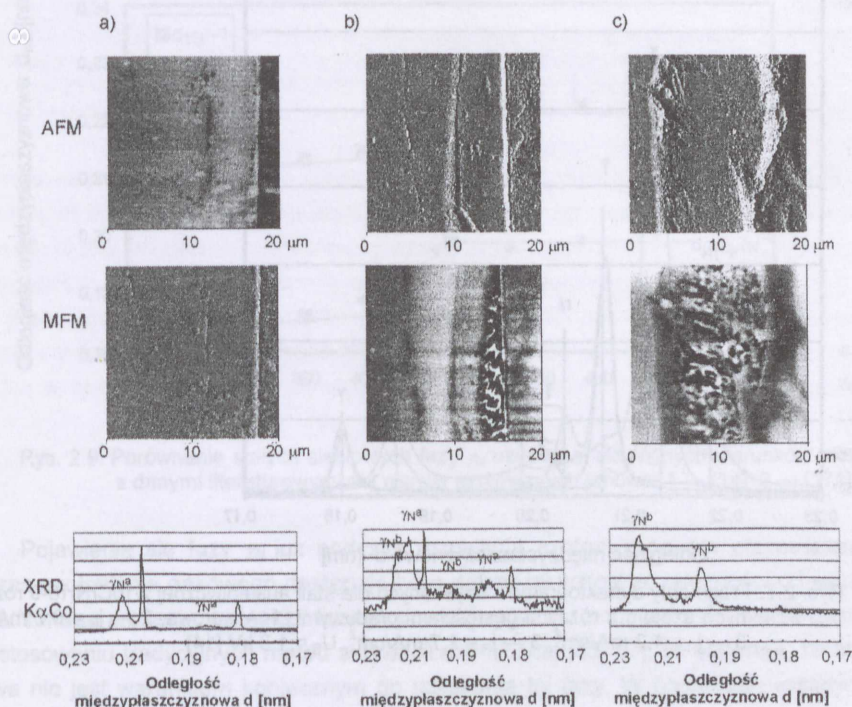
- fizyczną [23, 31];

- mechaniczną — szlifowanie [94].

Proces azotowania gazowego stali austenitycznej prowadzi się zwykle w temperaturze powyżej 530°C celem poprawy kinetyki wzrostu warstwy. Warstwa azotkowa tworząca się w tej temperaturze charakteryzuje się małą odpornością korozyjną. Dlatego proces ten również nie znalazł szerokiego zastosowania.

Badania procesu niskotemperaturowego azotowania gazowego stali austenitycznej rozpoczęli Gemma i Kawakami [85—87]. Proces prowadzono w temperaturze 400—600°C w atmosferze amoniaku. Powierzchnię aktywowano w atmosferze chlorku amonu. Stwierdzili obecność w warstwie fazy γ_N o zawartości azotu do 33% (ok. 11% mas.) w temperaturze poniżej 500°C. Możliwość otrzymania fazy γ_N w warunkach azotowania gazowego potwierdził również Christiansen i Somers [70] – uzyskali fazę γ_N o zawartości azotu 25—30%at. Dodać należy, że wyniki prezentowane w innych pracach wskazywały na bardzo słabe azotowanie gazowe stali austenitycznej w temperaturze poniżej 500°C [185].

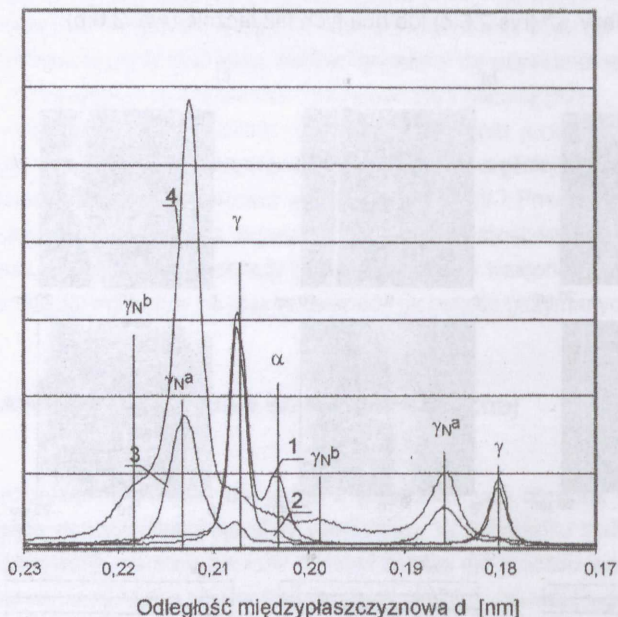
Badania własne, dotyczące oceny zastosowania rozpylania jonowego jako obróbki aktywującej przed azotowaniem, wykazały przydatność tego procesu także dla stali austenitycznej [16, 21]. W zależności od parametrów rozpylania otrzymano warstwy o zróżnicowanym składzie fazowym (rys. 2.6). Przede wszystkim zmiana gęstości prądu w procesie rozpylania wywiera duży wpływ na budowę warstw. W zależności od tego parametru otrzymano warstwy o złożonej budowie fazowej. Stwierdzono występowanie niemagnetycznej fazy γ_N^a (rys. 2.6.a), magnetycznej fazy γ_N^b (rys.2.6.c) lub obu tych faz łącznie (rys. 2.6.b).



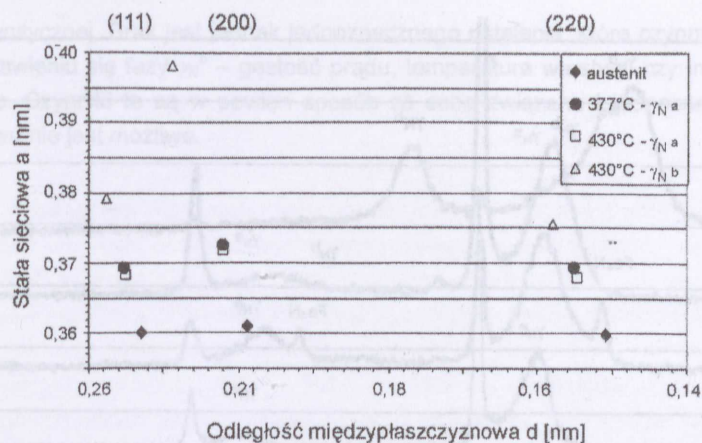
Rys. 2.6. Mikrostruktura warstw azotowanych gazowo stali austenitycznej: AFM — mikroskop sił atomowych; MFM — mikroskop sił magnetycznych; dyfrakcja rentgenowska XRD dla warstw azotowanych gazowo i rozpylanych azotem z różnymi gęstościami prądowymi: a) 1,2 mA/cm²; b) 1,5 mA/cm² i c) 1,7 mA/cm² [16]

W badaniach własnych [14, 19] określono także zmiany w warstwie wierzchniej stali austenitycznej spowodowane oddziaływaniem plazmy azotowej. Ustalono, że fazy γ_N^a i γ_N^b

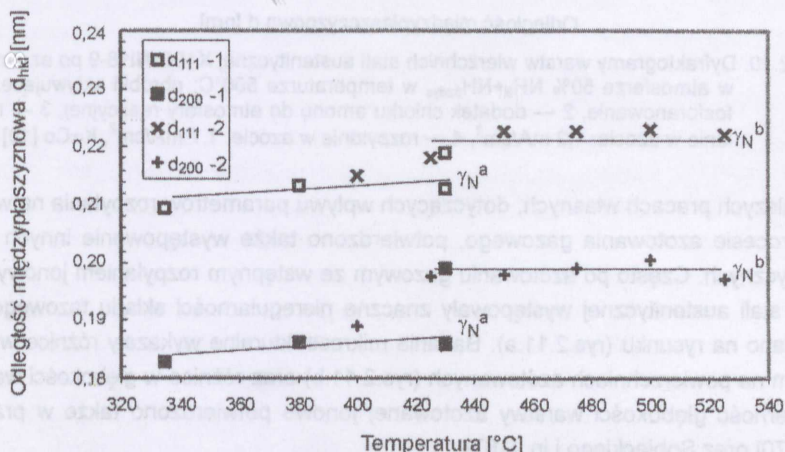
tworzą się już w stadium rozpylania w zależności od gęstości prądu wpływającej na podwyższenie temperatury warstwy powierzchniowej stali podczas rozpylania (rys. 2.7) Zwiększenie gęstości prądu podczas rozpylania powodowało pojawienie się dodatkowo fazy γ_N^b . Otrzymane fazy charakteryzują się typowym dla fazy γ_N większym przesunięciem refleksu od płaszczyzn {200} niż od {111} czy {220}. Niesymetryczność ta jest szczególnie widoczna dla fazy γ_N^b o większym przesunięciu w kierunku mniejszych wartości kątów 2θ (rys. 2.8). Porównano odległości płaszczyzn krystalicznych {200} i {111} dla fazy γ_N otrzymanej w różnej temperaturze obliczone na podstawie dyfraktogramów warstw rozpylanych azotem (rys. 2.9). Stwierdzono, że obliczone wartości odległości płaszczyzn pokrywają się z danymi literaturowymi uzyskanymi dla warstw azotowanych jonowo [171]. Ponadto zwiększenie odległości międzypłaszczyznowej d w temperaturze powyżej 400°C , związane jest z obecnością dwóch odmian fazy γ_N (γ_N^a i γ_N^b), a nie ze skokowym zwiększeniem stałej sieciowej, co jest sugerowane w badaniach [171].



Rys. 2.7. Fragmenty dyfraktogramów uzyskanych dla stali austenitycznej X10CrNi18-9 rozpylanych azotem z różnymi gęstościami prądowymi: 1 — surowa, 2 — $j_R = 0,7 \text{ mA/cm}^2$, 3 — $j_R = 1,2 \text{ mA/cm}^2$, 4 — $j_R = 1,7 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,3 \text{ kV}$ [14]

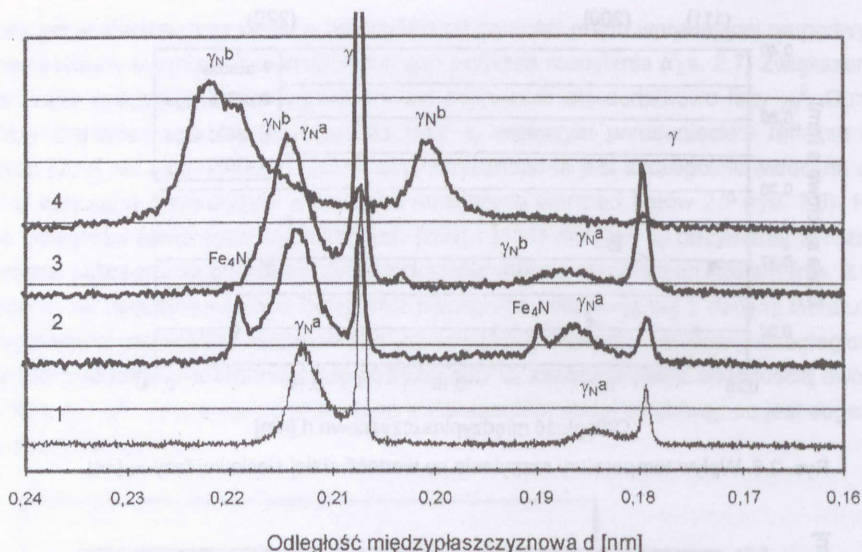


Rys. 2.8. Wpływ temperatury rozpylania na wartość stałej sieciowej fazy γ_N [14]



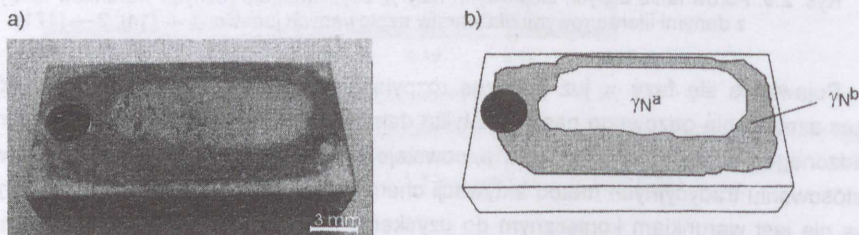
Rys. 2.9. Porównanie stałych sieciowych fazy γ_N uzyskanej dla różnych warunków rozpylania z danymi literaturowymi dla warstw azotowanych jonowo: 1 — [14], 2 — [171]

Pojawienie się fazy γ_N już podczas rozpylania azotem, pozwala przypuszczać, że podczas azotowania gazowego następuje tylko dalszy jej wzrost w zależności od warunków prowadzonego procesu. Jednakże faza γ_N powstaje również podczas azotowania gazowego przy stosowaniu tradycyjnych metod aktywacji chemicznej [86, 87], co sugeruje, że obróbka jonowa nie jest warunkiem koniecznym do uzyskania tej fazy. W badaniach własnych [19] prowadzono proces azotowania gazowego w jednakowych warunkach, ale stosowano różne sposoby aktywacji. Dyfraktogramy z wytworzonych warstw (rys. 2.10) wskazują na obecność we wszystkich przypadkach fazy γ_N . Największe przesunięcie refleksów w kierunku mniejszych kątów 2θ otrzymano po rozpylaniu jonowym. Uzyskane wyniki umożliwiają przyjęcie nowej hipotezy badawczej, dotyczącej roli czynników technologicznych decydujących o kształtowaniu składu fazowego i morfologii warstw azotowanych stali austenitycznej.



Rys. 2.10. Dyfraktogramy warstw wierzchnich stali austenitycznej X10CrNi18-9 po azotowaniu w atmosferze 50% $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys}$ w temperaturze 500°C; obróbki aktywujące: 1 — fosforanowanie, 2 — dodatek chlorku amonu do atmosfery reakcyjnej, 3 — rozpylanie w azocie: 1,2 mA/cm², 4 — rozpylanie w azocie: 1,7 mA/cm², K α Co [19]

W dalszych pracach własnych, dotyczących wpływu parametrów rozpylania na wzrost warstw w procesie azotowania gazowego, potwierdzono także występowanie innych cech charakterystycznych. Często po azotowaniu gazowym ze wstępnym rozpylaniem jonowym na powierzchni stali austenitycznej występowały znaczne nieregularności składu fazowego, tak jak to pokazano na rysunku (rys.2.11.a). Badania mikrostrukturalne wykazały różnice w składzie fazowym na powierzchniach azotowanych (rys.2.11.b) oraz różnice w głębokości warstw. Nierównomierność głębokości warstwy azotowanej jonowo potwierdzono także w pracach Suna i in. [170] oraz Sobieckiego i in. [167].



Rys. 2.11. a) Obraz powierzchni próbki po azotowaniu gazowym z wcześniejszym rozpylaniem w azocie b) rozkład faz magnetycznej — γNb i niemagnetycznej — γNa

Można przyjąć, że charakter pojawiających się nieregularności składu fazowego jest wynikiem nierównomiernego rozkładu plazmy na powierzchni, który cechuje się wzrostem gęstości jonów w obszarze naroży. Obserwacja ta jest w zgodzie z wcześniejszymi spostrzeżeniami dotyczącymi wpływu gęstości prądu na skład fazowy warstw azotowanych na stali

austenitycznej. Brak jest jednak jednoznacznego ustalenia, które czynniki procesu decydują o pojawieniu się fazy γ^b – gęstość prądu, temperatura warstwy, czy intensywność nagrzewania. Czynniki te są w pewien sposób ze sobą związane i jednoznaczne określenie ich wpływu nie jest możliwe.

Szeroką rolę w odkształcaniu stali austenitycznej – dobrej jakości korozyjnie w różnych środowiskach, stanowi o jej szeroki zakres stosowania w wielu gałęziach techniki. Jednocześnie możliwość poprawy właściwości użytkowych elementów maszyn i urządzeń wykonanych z tej stali (przed wszystkim trwałości i odporności na zużycie mechaniczne) przy zachowaniu odporności korozyjnej jest dzięki jednemu z wywarów (napięć powierzchni). Dane literaturowe [20, 22, 66, 67, 105, 111, 133, 151, 183] potwierdzają możliwość otrzymania takich warstw powierzchniowych zarówno poprzez obróbkę mechaniczną i gazową. Podkreślić należy, że mimo iż dotychczas nie ustalono precyzyjnego powiązania wystąpienia i wzrostu warstwy austenitowej. Pomimo to jednoznacznie przedstawianie przyczyn powstania i wzrostu warstwy austenitowej w pełni opracowanych warunkach technologicznych procesu acelowania. Niewątpliwie dzięki podjęciu zagadnienia szybkiego wzrostu warstwy względem rozmiarów dyfuzyjnych w stanie w niskiej temperaturze. Współcześni badacze także wprowadzają teorię „zostawu przesyconego” [75, 107, 122, 131, 183]. W przypadku procesu korozyjnego może ona być wyrażona nierównością energii stanów energetycznych jonów uwalnianych w powierzchni lub generowaniem defektów. Należałoby nie tłumaczyć zjawisk występujących podczas acelowania gazowego, w którym wzrost warstwy następuje również szybko [16, 112, 64, 113]. Istnieje również przedstawienie danych dotyczące morfologii elementów strukturalnych i właściwości uzyskanych (przed wszystkim odporności korozyjnej) warstw austenitowych stali austenitowych. Przyjmuje się, że przyczyną przyczyną jest brak dostatecznej wady na temat mechanizmu wzrostu warstwy, podobnie jak w badaniach doświadczalnych. Umocniłoby to prace kształtowania właściwości warstw poprzez kontrolę parametrów technologicznych.

Wskazano, że dotyczy on także jonowych przewodzących w różnych warunkach od działy warstwy plazmy na podłożu, które jest słabo i częściowo przewodzące (np. dla wodoru). Poradziło rozszyfrowanie warunków temperatury występującej na powierzchni z tej teorii do określenia. Wykazano w wielu badaniach [69, 117, 118, 122, 141] że temperatura jest szczególnie ważnym czynnikiem, co utrudnia interpretację wyników. Stała w procesie kształtowania jonowego powodują deprywację powierzchni, jej objętość, nagrzewanie powierzchni i stanowi źródło energii kintetycznej. Odniesienie więc na wszystkie parametry źródła wpływające na powstawanie warstwy. Stwierdzono na podstawie własnych wyników badań własnych, że wzrost warstwy podczas acelowania gazowego jest silnie uzależniony od oddziaływania plazmy podczas własnej obróbki jonowej. Obróbka gazowa przeprowadzona w stabilnych termodynamicznych warunkach, w których zarówno temperatura powierzchni, jak i intensywność procesu są stałe i kontrolowalne, zapewni jednolity warunek wzrostu warstwy austenitowej na całej powierzchni obrabianego elementu, niezależnie od jego geometrii. Pozwala to określić znaczenie warunków obróbki jonowej dla kształtowania warstwy austenitowej, dlatego przyjęto założenie, że takie unikanie przeszczenia prądu jonowego i plazmowego stwarza

3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH, CEL I ZAKRES PRACY

Szczególne właściwości stali austenitycznej – dobra odporność korozyjna w różnych środowiskach, stanowi o jej szerokim zastosowaniu w wielu gałęziach techniki. Jednocześnie możliwość poprawy niezadowolających właściwości użytkowych elementów maszyn i urządzeń wykonywanych z tej stali (przede wszystkim twardości i odporności na zużycie ścierne) przy zachowaniu odporności korozyjnej jest ciągle jednym z wyzwań inżynierii powierzchni. Dane literaturowe [20, 22, 69, 81, 105, 111, 133, 151, 183] potwierdzają możliwość otrzymania takich warstw powierzchniowych zarówno poprzez obróbkę jonową jak i gazową. Podkreślić należy, że mimo wielu prac nie ustalono przekonującego mechanizmu tworzenia i wzrostu warstwy azotowanej. Powoduje to jednocześnie przedstawianie przez różnych autorów nie w pełni opracowanych warunków technologicznych procesu azotowania. Niewyjaśnione ciągle pozostaje zagadnienie szybkiego wzrostu warstw względem możliwości dyfuzyjnych austenitu w niskiej temperaturze. Wątpliwości budzi także wprowadzona teoria „roztworu przesyconego” [75, 107, 122, 171, 192]. W przypadku procesu jonowego może ona być wyjaśniona nierównowagowymi stanami energetycznymi jonów uderzających w powierzchnie lub generowaniem defektów. Natomiast nie tłumaczy zjawisk występujących podczas azotowania gazowego, w którym wzrost warstw następuje równie łatwo [16, 69, 86, 105]. Istnieją również przeciwstawne dane dotyczące morfologii składników strukturalnych jak i właściwości użytkowych (przede wszystkim odporności korozyjnej) warstw azotowanych stali austenitycznej. Przypuszczać więc należy, że rzeczywistą przyczyną jest brak dostatecznej wiedzy na temat mechanizmu wzrostu warstwy, potwierdzonego w badaniach doświadczalnych. Uniemożliwia to pełne kształtowanie właściwości warstw poprzez kontrolę parametrów technologicznych.

Większość prac dotyczy obróbek jonowych prowadzonych w różnych warunkach oddziaływania plazmy na podłoże, które jest złożone i często przeciwstawne (np. dla wodoru). Ponadto rzeczywiste warunki temperaturowe występujące na powierzchni są trudne do określenia. Wykazano w wielu badaniach [69, 117, 118, 132, 141], że faza γ_N jest szczególnie wrażliwa na temperaturę, co utrudnia interpretację wyników. Plazma w procesie azotowania jonowego powoduje depasywację powierzchni i jej aktywację, nagrzewa powierzchnię i stanowi źródło nośnika azotu. Oddziałuje więc na wszystkie potencjalne źródła wpływające na powstawanie warstwy. Stwierdzono na podstawie wstępnych wyników badań własnych, że wzrost warstwy podczas azotowania gazowego jest silnie uwarunkowany oddziaływaniem plazmy podczas wstępnej obróbki jonowej. Obróbka gazowa prowadzona w stabilnych termodynamicznie warunkach, w których zarówno temperatura powierzchni jak i atmosfera procesu są znane i kontrolowalne, zapewnia jednakowe warunki wzrostu warstwy azotowanej na całej powierzchni obrabianego elementu, niezależnie od jego geometrii. Pozwala to ocenić znaczenie warunków obróbki jonowej dla kształtowania warstwy azotowanej, dlatego przyjęto założenie, że takie unikatowe połączenie procesów jonowego i gazowego stworzy

możliwość rozdzielenia parametrów obróbki oraz oceny ich oddzielnego wpływu. Pozwoli to na opracowanie mechanizmu procesu azotowania stali austenitycznej w niskiej temperaturze.

Celem pracy jest kompleksowa analiza zjawisk zachodzących podczas niskotemperaturowego azotowania gazowego połączonego ze wstępnym rozpylaniem jonowym stali austenitycznej X10CrNi18-9, ze szczególnym uwzględnieniem warunków powstawania i wzrostu fazy γ_N .

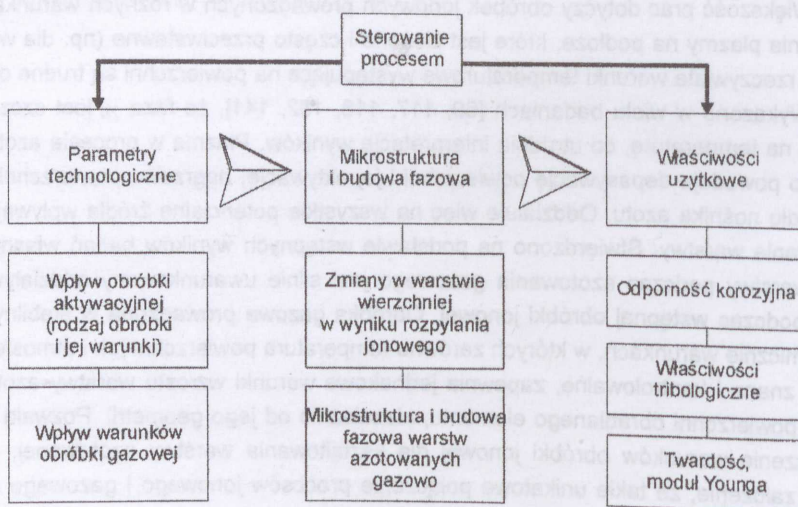
Wykonanie analizy pozwoli na:

- określenie budowy fazowej warstw tworzących się na stali austenitycznej podczas niskotemperaturowego azotowania gazowego,
- weryfikację hipotez dotyczących konstituowania i wzrostu warstwy azotowanej na stali austenitycznej,
- wskazanie warunków obróbki jonowej i gazowej wpływających na budowę fazową i wzrost warstwy azotowanej stali austenitycznej,
- ustalenie zakresów celowości stosowania azotowania niskotemperaturowego (400-500°C) w porównaniu z obróbką wysokotemperaturową (>500°C) ze względu na właściwości użytkowe warstwy azotowanej stali austenitycznej.

Dla realizacji postawionych celów zaplanowano zadania badawcze, tak aby możliwe było określenie wpływu:

- wstępnej aktywacji powierzchni na powstawanie i wzrost warstw zawierających fazę γ_N ,
- parametrów obróbki gazowej (temperatury i zawartości amoniaku w atmosferze) na morfologię i kinetykę wzrostu warstw azotowanych,
- mikrostruktury warstw azotowanych na właściwości eksploatacyjne (twardość, odporność na zużycie ściernie i korozję).

Wyniki planowanych badań zapewnią kompleksowe rozwiązanie problemów badawczych, obejmujących zarówno ocenę wpływu warunków technologicznych na mikrostrukturę warstw azotowanych, jak i ustalenie oddziaływania mikrostruktury warstwy na właściwości użytkowe (rys.3.1).



Rys. 3.1. Schemat realizacji przyjętych zadań badawczych

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Dobór i charakterystyka materiału do badań

Jako materiał do badań wybrano stal austenityczną X10CrNi18-9 o składzie chemicznym: 0,1% C, 17,9% Cr, 9,5% Ni, 0,6% Ti, 1,3% Mn, 0,6% Si, 0,03% Mo. Stal ta o dobrych właściwościach mechanicznych jest szeroko stosowana na elementy konstrukcyjne urządzeń pracujących w przemyśle chemicznymi i spożywczym.

Próbki o wymiarach 20x10x5 mm, wycięto z blachy i przesycano w temperaturze 1000°C/3h. Zabieg ten umożliwił również usunięcie tekstury. Wielkość ziarna po obróbce wynosiła 7—7,5 (wg PN-84/H-04507/01). Przed procesem powierzchnie szlifowano i polerowano mechanicznie, a następnie polerowano elektrochemicznie uzyskując chropowatość $R_a = 0,05 \mu\text{m}$.

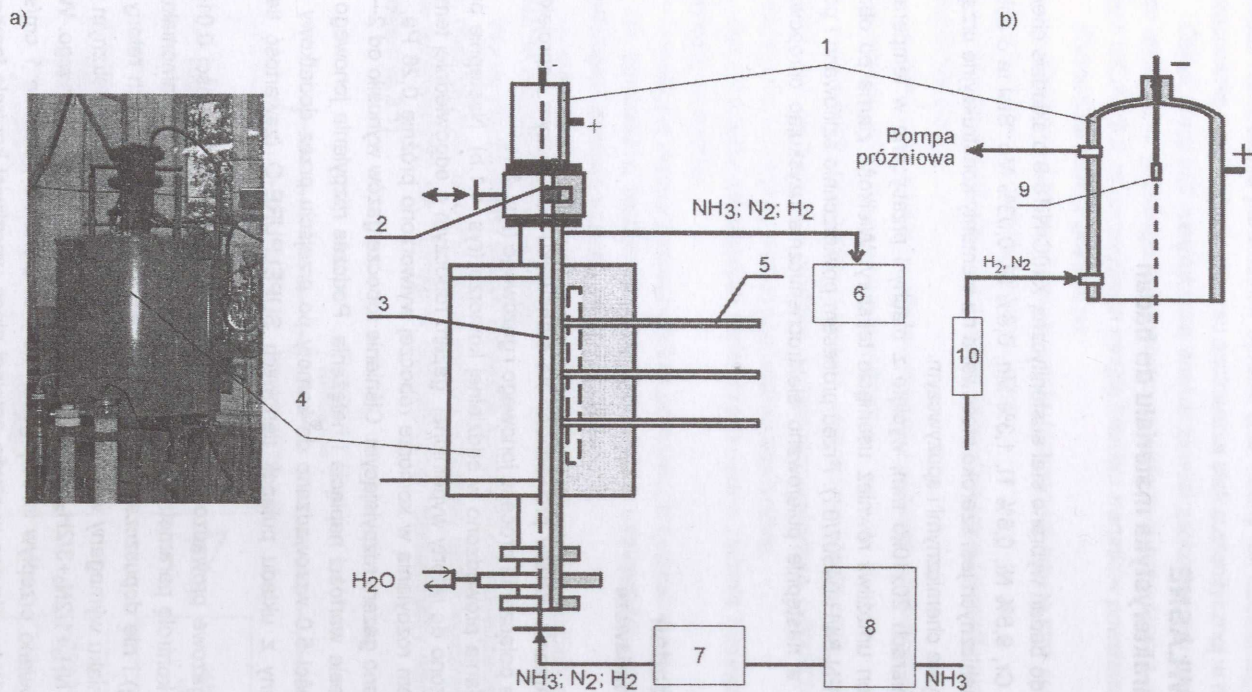
4.2. Metodyka badań

4.2.1. Stanowisko badawcze

Proces wytwarzania warstw prowadzono na stanowisku badawczym zaprojektowanym i wykonanym dla połączenia procesu jonowego i gazowego (rys. 4.1).

Proces rozpylania prowadzono w oddzielnej komorze (rys. 4.1.b). Następnie próbkę przez śluzę przenoszono do retorty wypełnionej gazem roboczym o odpowiedniej temperaturze. Przed procesem rozpylania w komorze roboczej wytworzono próżnię 0,26 Pa, a następnie komorę płukano gazem rozpylającym. Ciśnienie robocze gazów wynosiło od 2—7 Pa w stosowanym zakresie wartości napięcia i natężenia. Podczas rozpylania jonowego gazy rozpylające o czystości 5,0 wprowadzano do komory po przejściu przez dodatkowy układ oczyszczający złożony z układu pułapek tlenowych SUPELPURE-O (zawartość tlenu < 1 ppb).

Azotowanie gazowe prowadzone było w retorcie kwarcowej o objętości 0,012 m³. Umożliwiło to pełną kontrolę parametrów atmosfery (także z użyciem 100% amoniaku jako atmosfery reakcyjnej) i nie dopuszczało do dysocjacji amoniaku na ściankach retorty. Stopień dysocjacji amoniaku wymagany warunkami procesu uzyskiwano w zewnętrznym dysocjatorze. Mieszanke $\text{NH}_3 + 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2$ wprowadzano do retorty pieca obróbkowego. W trakcie procesu kontrolowano przepływ liniowy gazu, który ustalono na poziomie 1 cm/s [66]. Układ termopar żelazo-konstantan w strefie grzejnej pieca umożliwił kontrolę temperatury w zakresie $\pm 2^\circ\text{C}$. Stopień dysocjacji kontrolowany był w gazach wylotowych za pomocą dysocjometru.



Rys. 4.1. Stanowisko badawcze: schemat techniczny: 1 – komora rozpylająca, 2 – śluza, 3 – retorta kwarcowa, 4 – piec, 5 – termopary, 6 – dysocjometr, 7 – przepływomierz, 8 – dysocjator, b) schemat umieszczenia próbki (9) w komorze rozpylającej, 10 – pułapki tlenowe

4.2.2. Warunki technologiczne azotowania

Dla realizacji postawionych zadań badawczych przeprowadzono szereg eksperymentów umożliwiających ocenę wpływu warunków rozpylania jonowego i azotowania gazowego na tworzenie się i wzrost warstwy azotowanej stali austenitycznej.

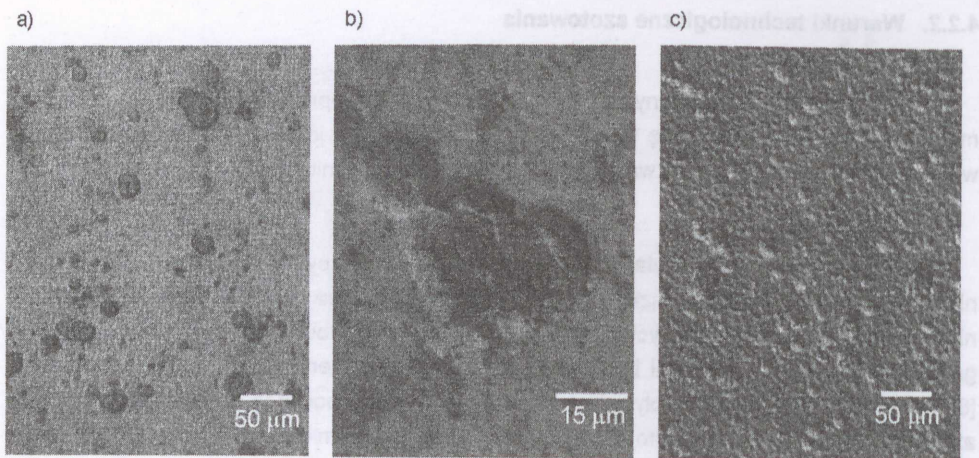
Warunki rozpylania

Podczas procesu rozpylania jonowego występuje: rozpylanie zaadsorbowanych zanieczyszczeń oraz warstw związków (np. tlenków), wytwarzanie defektów punktowych w wyniku oddziaływania naładowanych cząstek na powierzchnię, wbudowywanie jonów (atomów) gazu rozpylającego w materiał bombardowany oraz wzrost temperatury materiału podłoża [88]. Wszystkie te zjawiska wpływają na tworzenie warstwy podczas późniejszego procesu azotowania gazowego. Ponadto występujące w początkowym stadium procesu rozpylania lokalne wyładowania łukowe zmieniają stan warstwy wierzchniej i prowadzą do powstawania w tych obszarach lokalnych niejednorodności struktury. Dlatego w obróbkach jarzeniowych, podczas wstępnej aktywacji powierzchni prowadzi się tzw. „wyiskrzanie” [149]. Ma ono na celu usunięcie zaadsorbowanych zanieczyszczeń prowadzących do wyładowań łukowych i pogorszenia stanu obrabianej powierzchni.

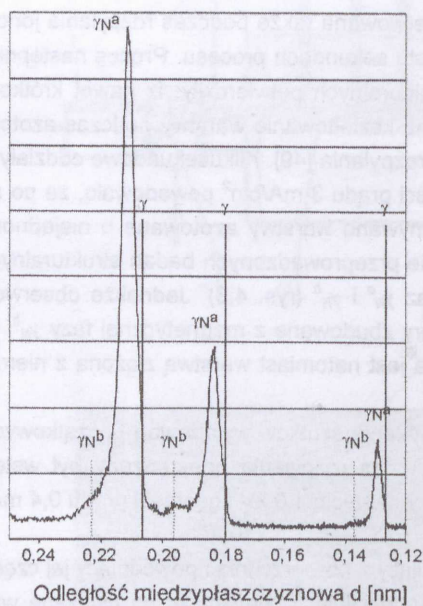
Niestabilność napięcia i natężenia obserwowana także podczas rozpylania jonowego wymaga ciągłej korekcy w pierwszych kilkunastu sekundach procesu. Proces następnie stabilizuje się. Wyniki prowadzonych badań strukturalnych potwierdziły, iż nawet krótkotrwały okres niestabilności wywiera znaczny wpływ na kształtowanie warstwy podczas azotowania niezależnie od ustalonych warunków procesu rozpylania [49]. Kilkusekundowe oddziaływania plazmy azotowej przy napięciu 1,8 kV i gęstości prądu 3 mA/cm² powodowało, że po azotowaniu gazowym (100% NH₃/2h/475°C) otrzymywano warstwy azotowane o niejednorodnej strukturze (rys. 4.2). Stwierdzono na podstawie przeprowadzonych badań strukturalnych, że otrzymane warstwy zbudowane były z obu faz γ_N^a i γ_N^b (rys. 4.3). Jednakże obserwowane niejednorodności powierzchni stanowią obszary zbudowane z magnetycznej fazy γ_N^b . Pozostała powierzchnia stali austenitycznej pokryta jest natomiast warstwą złożoną z niemagnetycznej fazy γ_N^a (rys. 4.4).

Celem wyeliminowania trudnych do ustalenia skutków wyładowań początkowych, we wszystkich prowadzonych eksperymentach proces rozpylania poprzedzony był wstępnym oczyszczeniem powierzchni prowadzonym przy napięciu 1,0 kV i gęstości prądu 0,4 mA/cm², przez 300 s.

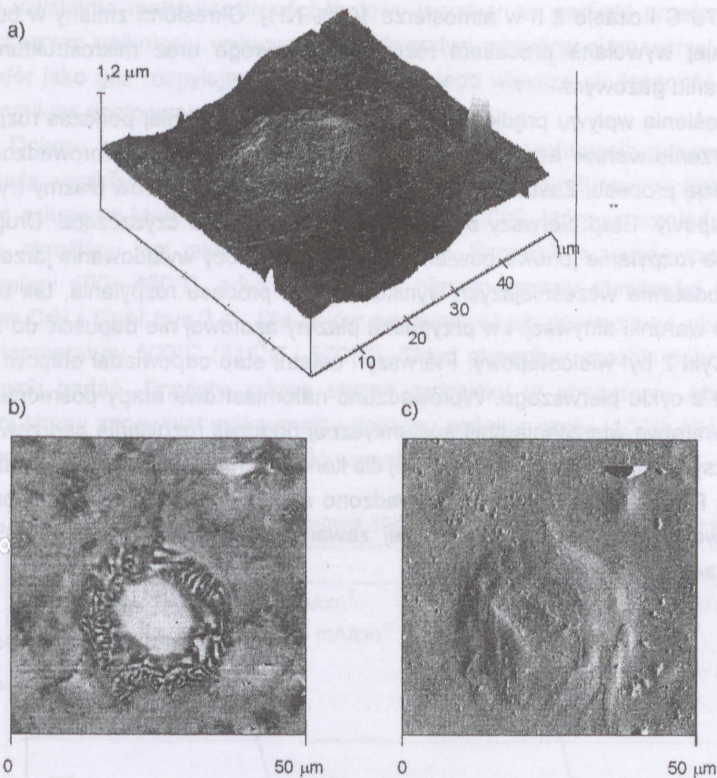
W badaniach stosowano: azot, oddziałujący z powierzchnią i powodujący jej częściowe naazotowanie oraz wodór — gaz reaktywny, oddziałujący chemicznie na usuwaną warstwę tlenków. W trakcie procesu rozpylania dokonano pomiaru temperatury termoparą żelazo-konstantan wprowadzoną do wnętrza próbki na głębokość 8 mm (rys. 4.5).



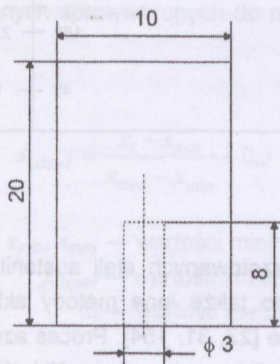
Rys. 4.2. Obraz powierzchni warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu gazowym $475^{\circ}\text{C}/2\text{h}/100\% \text{NH}_3$; wstępne rozpylanie jonowe w azocie: a) i b) $t_R = 3 \text{ s}$, $j_R = 3 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,8 \text{ kV} + t_R = 900 \text{ s}$, $j_R = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,35 \text{ kV}$; c) $t_R = 30 \text{ s}$, $j_R = 3 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,8 \text{ kV} + t_R = 900 \text{ s}$, $j_R = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,35 \text{ kV}$



Rys. 4.3. Dyfraktogram warstwy azotowanej po dwustopniowym rozpylaniu $t_R = 3 \text{ s}$, $j_R = 3 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,8 \text{ kV} + t_R = 900 \text{ s}$, $j_R = 0,5 \text{ mA/cm}^2$, $U_R = 1,35 \text{ kV}$ i azotowaniu gazowym: $T_A = 475^{\circ}\text{C}$, $100\% \text{NH}_3$, $t_A = 2 \text{ h}$, GXR, $\text{K}\alpha\text{Cu}$, $\nu = 5^{\circ}$ [49]



Rys. 4.4. Obrazy „wzgórza” na powierzchni azotowanej a) i c) AFM, b) MFM

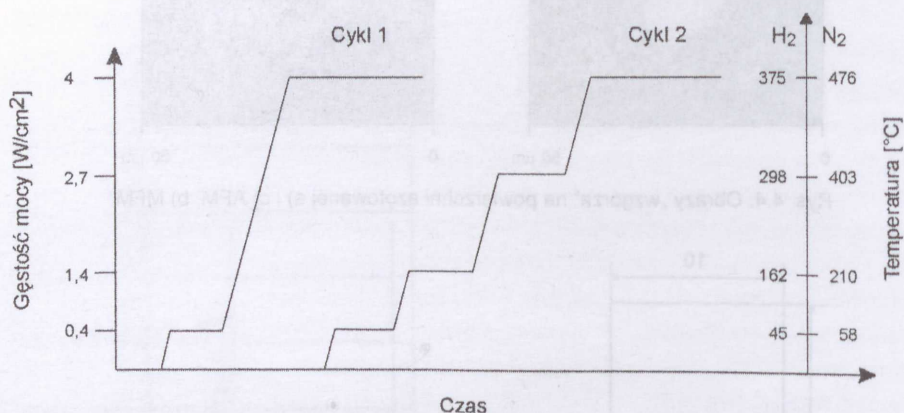


Rys. 4.5. Schemat wprowadzenia termopary do próbki

W badaniach stosowano gęstość prądu: 0,5; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 mA/cm² oraz napięcie: 0,95; 1,15; 1,35; 1,55; 1,75 kV. Warunki procesu rozpylania były ograniczone zarówno możliwością zajarzenia wyładowania jak i mocą zasilacza stanowiska badawczego. Moc zasilacza również zdecydowała o pominięciu punktu pomiarowego odpowiadającego maksymalnym wartościom napięcia i gęstości prądowej. Stal po procesie rozpylania azotowano gazowo

w temperaturze 475°C i czasie 2 h w atmosferze 100% NH₃. Określono zmiany w budowie warstwy wierzchniej wywołane procesem rozpylania jonowego oraz mikrostrukturę tych warstw po azotowaniu gazowym.

Celem określenia wpływu prędkości grzania warstwy wierzchniej podczas rozpylania jonowego na tworzenie warstw azotowanych zbudowanych z fazy γ_N^b przeprowadzono dodatkową modyfikację procesu. Zastosowano dwa cykle zmiany parametrów plazmy (rys.4.6). Cykl 1 był dwuetapowy. Etap pierwszy stanowiła wstępna obróbka czyszcząca. Drugi etap stanowiło właściwe rozpylanie jonowe powierzchni. Gęstości mocy wyładowania jarzeniowego dobrano na podstawie wcześniejszych wyników badań procesu rozpylania, tak aby zapewnić optymalne warunki aktywacji i w przypadku plazmy azotowej nie dopuścić do wytworzenia azotków. Cykl 2 był wieloetapowy. Pierwszy i ostatni etap odpowiadał etapowi pierwszemu i drugiemu z cyklu pierwszego. Wprowadzono natomiast dwa etapy pośrednie. Spowodowało to, że warstwa wierzchnia stali austenitycznej podczas rozpylania nagrzewała się stopniowo do maksymalnej temperatury właściwej dla końcowych wartości napięcia i natężenia plazmy (rys. 4.6). Po rozpylaniu jonowym prowadzono azotowanie gazowe w temperaturze 475°C/2h. Stosowano dwie atmosfery o różnej zawartości amoniaku: 100% i 20% NH₃ w mieszaninie ze zdysocjowanym amoniakiem.



Rys. 4.6. Cykle zmian parametrów podczas rozpylania

W celu porównania warunków tworzenia warstw azotowanych stali austenitycznej przy różnych stanach wyjściowych powierzchni stosowano także inne metody aktywacji oprócz jonowej — trawienie chemiczne oraz fosforanowanie [23, 31, 154]. Proces azotowania gazowego prowadzono w temperaturze 475°C i czasie 2 h w atmosferze NH₃+NH₃zdys. Stosowano zawartości amoniaku w atmosferze: 20, 50, 70, 80 i 100%.

Warunki obróbki gazowej

Azotowanie gazowe poprzedzono rozpylaniem jonowym prowadzonym w jednakowych warunkach dla wszystkich procesów. Warunki rozpylania ustalono na podstawie wyników badań wpływu parametrów rozpylania na kształtowanie warstwy. Kryterium doboru sta-

nowiło uzyskanie małej wrażliwości budowy warstwy na warunki procesu rozpylania, przy jednoczesnym uniknięciu wytworzenia podwarstwy amorficznej/nanokrystalicznej. Stosowano wodór jako gaz rozpylający ze względu na jego większą skuteczność i dużą powtarzalność wyników azotowania gazowego.

Doboru parametrów technologicznych procesu azotowania gazowego dokonano na podstawie wyników badań wstępnych i analizy danych literaturowych (tablica 4.1). Podstawowym zakresem temperatury obróbki jest 400—500°C, który ze względu na tworzenie się fazy γ_N określany jest jako niskotemperaturowy. Szczególną uwagę zwrócono na zakres temperatury 400—450°C, gdyż dochodzi w nim do zmiany stabilności termodynamicznej azotków CrN i Cr₂N (rys.2.4). Dla celów porównawczych prowadzono obróbkę również powyżej temperatury 500°C (515°C i 570°C). Skład atmosfery obróbki dobrano na podstawie wstępnych badań. Przyjęty zakres stężeń amoniaku w atmosferze obróbki (20—100%) z jednej strony zapewniał maksymalny dopływ nośnika azotu (100% NH₃) do powierzchni, a z drugiej strony minimalną prędkość wzrostu warstwy (20% NH₃).

Tablica 4.1. Warunki obróbki gazowej stali austenicznej stosowane w eksperymencie

Parametry rozpylania	Parametry obróbki gazowej
I etap: $U_R = 1 \text{ kV}$, $j_R = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ II etap: $U_R = 1,35 \text{ kV}$, $j_R = 3,5 \text{ mA/cm}^2$ $t_R: 1200 \text{ s}$ Gaz rozpylający: wodór $p_R: 3\text{—}5 \text{ Pa}$	$T_A: 400, 415, 430, 450, 475, 500, 515, 570^\circ\text{C}$ $t_A: 0,5\text{—}12 \text{ h}$ Atmosfera: $\text{NH}_3 + \text{NH}_3\text{zdys} - \alpha_A : 0; 0,5; 0,8$

Wyniki badań eksperymentalnych poddano analizie stosując metodę regresji drugiego rodzaju [129]. Przyjęto poziom istotności $\alpha = 0,05$. Obliczenia wykonano dla wartości zmiennych sprowadzonych do postaci standaryzowanej w przedziale $\langle 0,5\text{—}1,5 \rangle$ wg zależności:

$$x_{\text{stand}} = \frac{x_i - x_{\text{min}}}{x_{\text{max}} - x_{\text{min}}} + 0,5 \quad (4.1)$$

gdzie: x_{min} , x_{max} — wartości minimalne i maksymalne zmiennych z badanego przedziału;

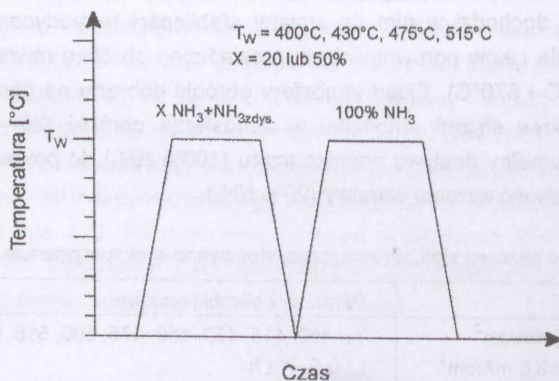
x_{stand} — wartość zmiennej standaryzowanej;

x_i — wartość rzeczywista zmiennej.

Dla każdego równania podano wartości parametrów statystycznych: współczynnik korelacji (R), odchylenie standardowe wartości funkcji (S) oraz wartość testu F-Snedecora (F).

Faza magnetyczna γ_N^b jest metastabilna — stabilność cieplna maleje z podwyższeniem temperatury, powodując jej rozpad. Wyniki badań własnych fazy γ_N^b oraz prezentowane w literaturze [69, 117, 127] wskazują na wystąpienie przemian fazowych prowadzących do zmiany składu fazowego i morfologii mikrostruktury warstwy związanych z wyżarzaniem w różnych atmosferach i temperaturze. Celem oceny wpływu warunków wyżarzania (tempe-

ratury i atmosfery) przeprowadzono dodatkowy eksperyment badawczy. Warstwy azotowane wytworzone podczas azotowania gazowego w temperaturze 475°C i czasie 2h w atmosferze 100% NH₃ poddano wyżarzaniu w atmosferze: azotu (temperatura: 300, 400, 430, 475, 515°C/4h) oraz amoniaku w mieszaninie z amoniakiem zdysocjowanym (rys. 4.7). Dodatkowo przeprowadzono wyżarzanie w próżni. Badania przeprowadzono *in situ* podczas grzania próbek w komorze próżniowej. Do rejestracji obrazu dyfrakcyjnego wykorzystano promieniowanie synchrotronowe o długości fali $\lambda = 0,15335$ nm przy stałym kącie padania $\nu = 10^\circ$.



Rys. 4.7. Schemat wygrzewania warstw azotowanych stali austenitycznej w atmosferze zdysocjowanego amoniaku i różnej temperaturze

4.2.3. Badanie struktury i właściwości warstwy azotowanej

Mikrostruktura

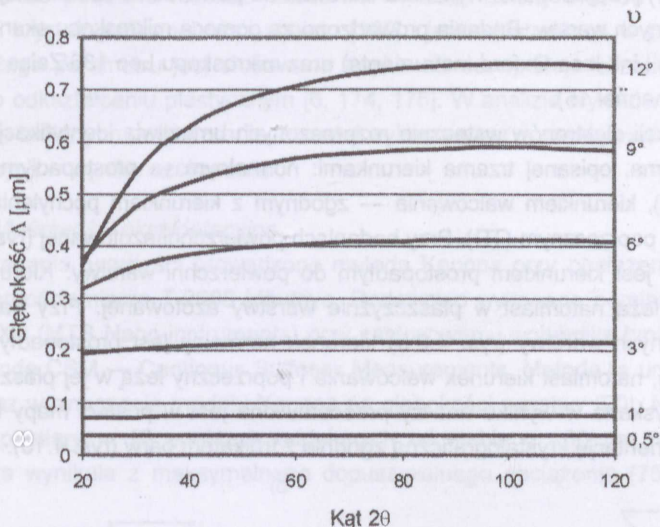
Mikrostrukturę wytworzonych warstw badano za pomocą mikroskopu świetlnego NIKON Epiphot 200 z wykorzystaniem kontrastu Nomarskiego, mikroskopu skaningowego Jeol JSM 6100 i 6300 oraz mikroskopu transmisyjnego Jeol 200cx (napięcie 200 kV). Analizę składu chemicznego pierwiastków wykonano metodami: mikroanalizy rentgenowskiej WDS — system IBEX firmy Noran Instruments (analiza zawartości C, N i O) i EDS — system Link ISIS firmy Oxford (analiza zawartości Fe, Cr, Ni, Si, Mo, Ti) oraz spektroskopii masowej jonów wtórnych (SIMS) — CAMECA IMS 6F z cezwą wiązką pierwotną i rejestracją kłastrów CsN. Oceny rozmieszczenia składników fazowych — magnetycznej i niemagnetycznej fazy γ_N — dokonano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) i mikroskopu sił magnetycznych (MFM) — Nanoscope IIIa MultiMode (Digital Instruments).

Budowa fazowa

Skład fazowy warstw azotowanych określono stosując metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD i GXRD), spektroskopię mössbauerowską elektronów konwersji (CEMS), dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) i spektroskopię fotoelektronów (XPS).

W badaniach rentgenowskich stosowano geometrię Bragga-Brentana (XRD) oraz geometrię stałego kąta padania (GXRD) z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert Philips. Metoda GXRD umożliwia zachowanie stałej głębokości wnikania wiązki rentgenowskiej dla

dużego zakresu kątów θ ($10^\circ < \theta < 80^\circ$), przy kącie padania $\nu < 10^\circ$ [166] (rys.4.8). Jest to szczególnie ważne przy badaniu warstw o charakterze gradientowym.



Rys. 4.8. Głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego ($K\alpha\text{Cu}$) w zależności od kąta padania ν i kąta dyfrakcji 2θ ; udział zliczeń w wiązce ugiętej pochodzącej z różnych głębokości wnikania wynosi: $\lambda \approx 63,5\%$, $2\lambda \approx 86,5\%$, $3\lambda \approx 95\%$

Roztworowy charakter fazy γ_N jest podstawowym problemem interpretacji wyników dyfrakcyjnych. W danych literaturowych brak jest dokładnego położenia refleksów dyfrakcyjnych. Zależność ich położenia od zawartości azotu i równocześnie duże naprężenia ściskające, występujące w warstwach powodują, że jednoznaczna interpretacja dyfraktogramów jest utrudniona. Ponadto zmiana stężenia azotu na głębokości warstwy jak i obecność naprężeń powoduje poszerzenie refleksów uniemożliwiając dokładne określenie ich położenia. W pracy jako źródło promieniowania użyto lampy Cu i Co. Ponadto otrzymane wyniki zweryfikowano, stosując do badania warstw azotowanych promieniowanie synchrotronowe o zmiennej długości fali od $K\alpha\text{Cu}$ do $K\alpha\text{Ga}$. Aby umożliwić porównanie wyników, wszystkie dyfraktogramy przedstawiono w funkcji odległości międzypłaszczyznowej d .

W badaniach rentgenowskich określono również rozmiary ziaren — program Line Profil Analysis — stosując zależność Scherrera [72]:

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.2)$$

gdzie: t — średnia średnica ziarna,

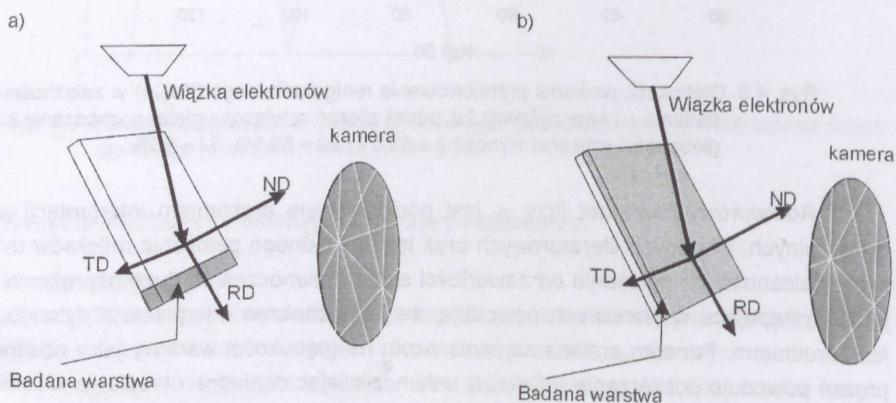
B — szerokość połówkowa refleksu [rad],

λ — długości fali stosowanego promieniowania rtg [nm],

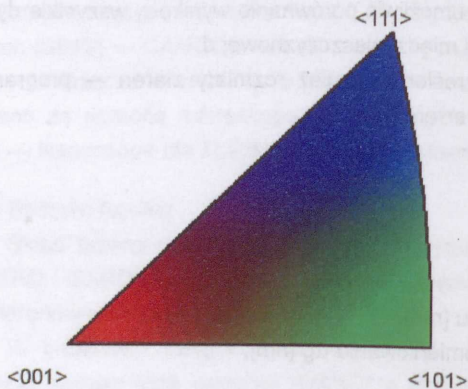
θ_B — położenie kątowe refleksu.

Do oceny miejscowych różnic w budowie fazowej oraz orientacji krystalograficznej struktury krystalicznej warstw azotowanych wykorzystano dyfrakcję elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) [150]. Badania wykonano zarówno na powierzchni azotowanej jak i na przekrojach poprzecznych warstw. Badania prowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego Jeol 6300 (system Link Inca Oxford Instruments) oraz mikroskopu Leo 136/Zeiss (system HKL Technology – Channel 15).

Metoda dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych umożliwia identyfikację orientacji krystalicznej ziarna, opisaną trzema kierunkami: normalnym — prostopadłym do powierzchni próbki (ND), kierunkiem walcowania — zgodnym z kierunkiem pochylenia próbki (RD) oraz kierunkiem poprzecznym (TD). Przy badaniach powierzchni azotowanej (rys. 4.9.a), kierunek walcowania jest kierunkiem prostopadłym do powierzchni warstwy. Kierunki normalny i poprzeczny leżą natomiast w płaszczyźnie warstwy azotowanej. Przy badaniach przekrojów poprzecznych warstwy (rys. 4.9.b) kierunek normalny jest prostopadły do powierzchni azotowanej, natomiast kierunek walcowania i poprzeczny leżą w jej płaszczyźnie. Orientacja ziaren uzyskana w wyniku analizy przedstawiona jest w postaci mapy barw — kolor odzwierciedla orientację krystalograficzną zgodnie z trójkątem barw (rys. 4.10).



Rys. 4.9. Układ podstawowych kierunków przyjętych w badaniach metodą EBSD: a) przy badaniu przekrojów poprzecznych warstw, b) przy badaniu powierzchni



Rys. 4.10. Trójkąt zależności pomiędzy orientacją krystalograficzną i kolorem

W analizie jakościowej przyjęto: dopasowanie minimum 5 linii przy błędzie 2θ — $2,5^\circ$. Standardowa powierzchnia wiązki elektronowej — $0,038 \mu\text{m}^2$.

Analizie poddano również jakość linii Kikuchi. Zależy ona od składu chemicznego, orientacji krystalograficznej oraz zgniotu [150] i jest rejestrowana w postaci skali szarości. Zmiana tego parametru jest stosowana zwykle do oceny stopnia zrekrytalizowania materiałów po odkształceniu plastycznym [6, 174, 175]. W analizie wyników obraz rozkładu jakości linii na badanych powierzchniach został wykorzystany do wykrywania obszarów austenitu zmienionych w wyniku azotowania.

Właściwości eksploatacyjne

Badania twardości prowadzono metodą Knoopa przy obciążeniu $0,1 \text{ N}$ za pomocą mikrotwardościomierza T-2000 Mitutoyo. Dodatkowo wykonano pomiary z użyciem nanoindentora XP (MTS Nano-instruments) przy zastosowaniu wglębniaka typu Berkovich, stosując tzw. metodę CSM — Continuous Stiffness Measurements. Metoda ta umożliwia pomiar twardości oraz wyznaczenie modułu Younga na głębokości warstwy [20]. Na każdej próbce wykonano pomiary w 16 punktach oddalonych od siebie o $100 \mu\text{m}$. Głębokość penetracji wglębniaka wynikała z maksymalnego dopuszczalnego obciążenia (750 mN) i właściwości warstwy.

Badania odporności na ścieranie prowadzono metodą kulka-tarcza. Stosowano kulkę Al_2O_3 (99,6% Al_2O_3 o średnicy 6 mm , twardości 1800 HV i chropowatości $R_a = 0,025 \mu\text{m}$). W standardowej próbie zużycia stosowano ruch obrotowy. Obciążenie kulki — $0,75 \text{ N}$ — dobrano na podstawie miejsca wystąpienia naprężeń maksymalnych w warstwie wierzchniej wg równania Hertza. Prędkość liniowa wynosiła 30 mm/s , natomiast drogę zużycia dobierano w zależności od rodzaju warstwy, stosując kryterium głębokości śladu wytarcia w zakresie $0,5$ — $1,2 \mu\text{m}$. Podczas badania dokonano również pomiaru współczynnika tarcia. Głębokość śladu wytarcia określono za pomocą profilometru mechanicznego Dektak 6M.

Prędkość zużycia K ustalono na podstawie zależności:

$$K = \frac{V}{F_N \cdot S} \quad (4.3)$$

gdzie: V — objętość śladu zużycia [m^3];

F_N — obciążenie normalne [N];

S — droga tarcia [m].

Badanie odporności na korozję wytworzonych warstw prowadzono metodą potencjometryczną w roztworze 3% NaCl w temperaturze 19°C . Elektrode odniesienia stanowiła elektroda Ag/AgCl . Określono również potencjał elektrochemiczny warstw w roztworze 3% NaCl . Czas próby wynosił 1 i 24 h.

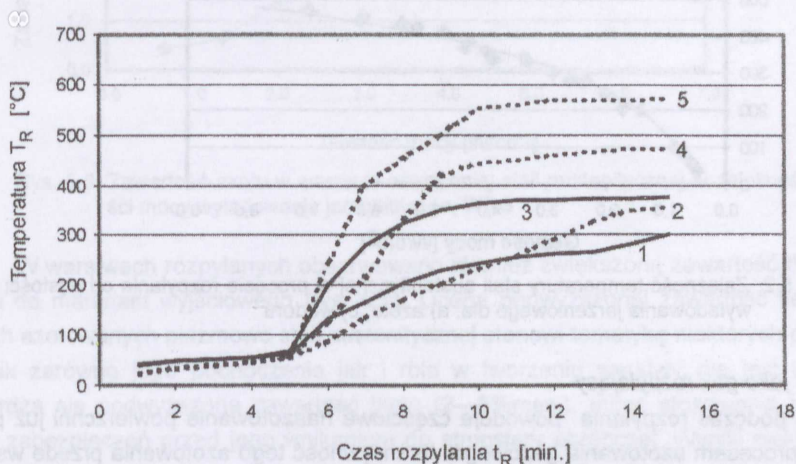
5. WYNIKI BADAŃ

5.1. Wpływ aktywacji powierzchni na wzrost warstwy podczas azotowania gazowego

5.1.1. Wpływ warunków rozpylania jonowego na mikrostrukturę warstw azotowanych gazowo

Charakterystyki cieplne próbek

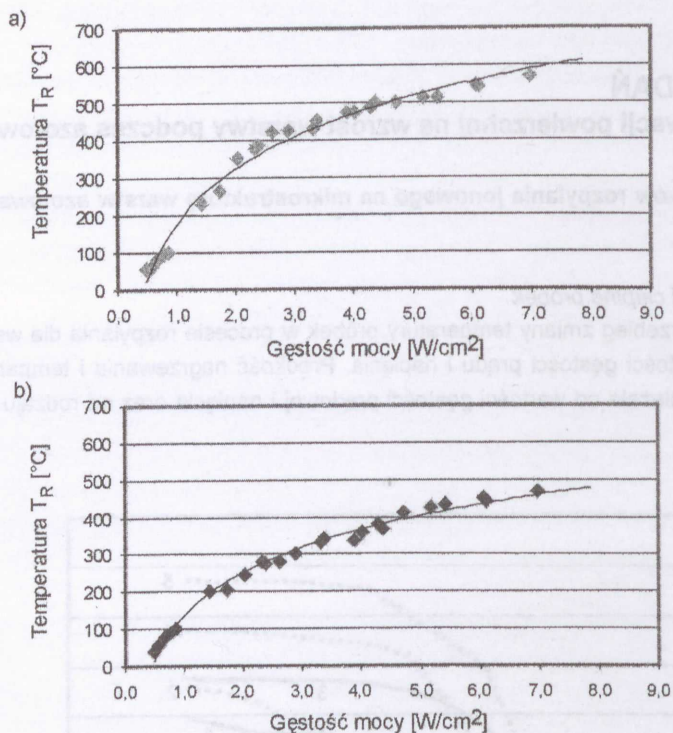
Wyznaczono przebieg zmiany temperatury próbek w procesie rozpylania dla wszystkich stosowanych wartości gęstości prądu i napięcia. Prędkość nagrzewania i temperatura maksymalna wsadu zależała od wartości gęstości prądowej i napięcia oraz od rodzaju gazu (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Nagrzewanie próbek ze stali austenitycznej podczas rozpylania, dla różnych gazów rozpylających i gęstości mocy wyładowania jarzeniowego: 1 — wodór, $2,7 \text{ W/cm}^2$; 2 — azot, $2,7 \text{ W/cm}^2$; 3 — wodór, 4 W/cm^2 ; 4 — azot, 4 W/cm^2 ; 5 — azot, $6,8 \text{ W/cm}^2$

Maksymalna temperatura próbki jest dla danego gazu rozpylającego funkcją iloczynu napięcia i gęstości prądu, a więc funkcją gęstości mocy wyładowania jarzeniowego (rys. 5.2a i b). Uzyskane wyniki potwierdzają stwierdzoną przez El-Holssary'ego [75] zależność temperatury od gęstości mocy.

Prędkość nagrzewania próbek nie jest prostą funkcją parametrów plazmy — zależy w znacznej mierze od rodzaju użytego gazu. Dla azotu końcowa temperatura stali austenitycznej jest znacznie wyższa niż dla wodoru, natomiast prędkość nagrzewania była większa dla wodoru (rys. 5.1).

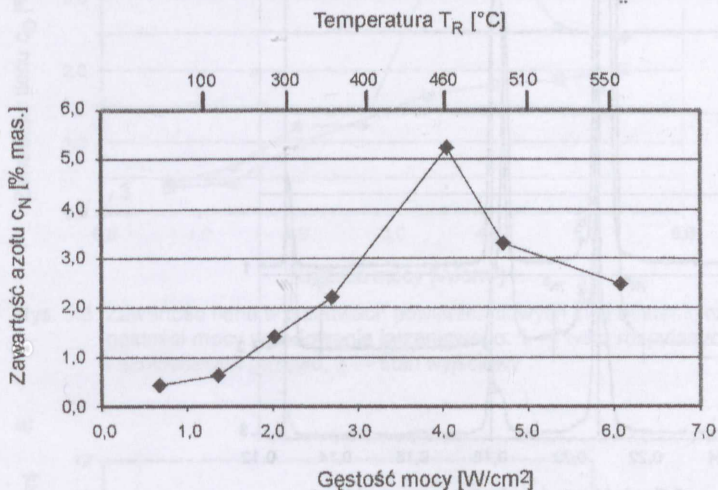


Rys. 5.2. Zależność temperatury stali austenitycznej w procesie rozpylania od gęstości mocy wyładowania jarzeniowego dla: a) azotu, b) wodoru

Azot jako gaz rozpylający

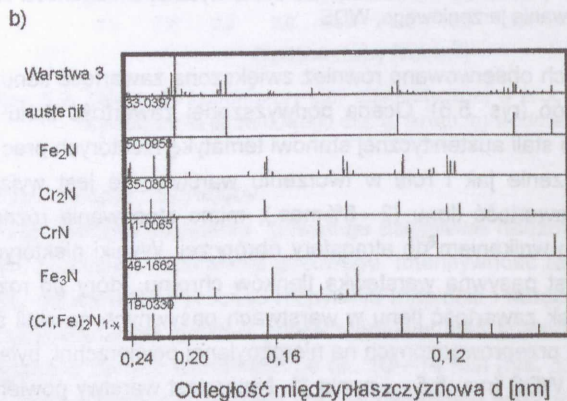
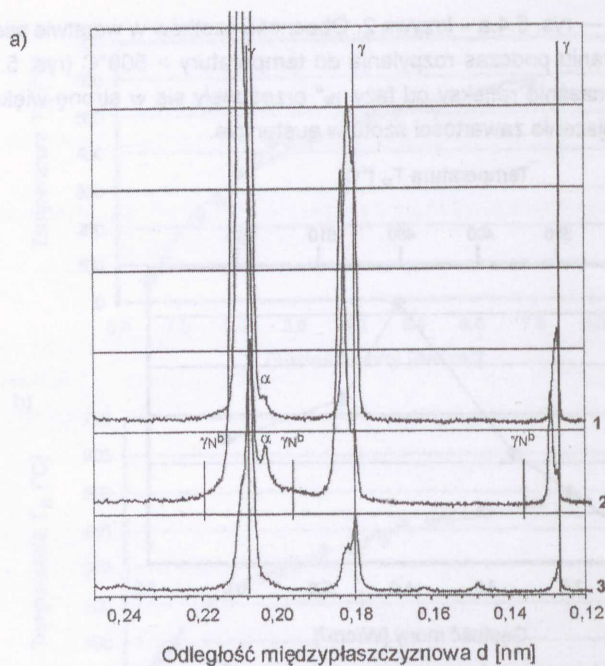
Azot podczas rozpylania powoduje częściowe naazotowanie powierzchni już przed właściwym procesem azotowania gazowego. Intensywność tego azotowania przede wszystkim zależy od warunków procesu rozpylania (napięcia i natężenia) wpływających na temperaturę nagrzewania się warstwy powierzchniowej stali austenitycznej. Temperaturę najwyższą osiągnęto w danych warunkach po ok. 10–14 min (rys. 5.1) i pozostawała ona niezmienną podczas dalszego rozpylania [14]. W badaniach warstw powierzchniowych stali austenitycznej po rozpylaniu określono zmiany mikrostrukturalne warstwy wierzchniej oraz jej głębokość podczas rozpylania w azocie [14, 19]. Niewątpliwie wzrost gęstości mocy powoduje większe naazotowanie stali austenitycznej. Stwierdzono zmianę zawartości azotu w warstwie pod wpływem rozpylania w azocie (rys. 5.3). Zawartość azotu w warstwie osiąga wartość maksymalną dla gęstości mocy ok. 4 W/cm² (T_R = ok. 460°C) i następnie zmniejsza się. Przebieg zmiany zawartości azotu odpowiada przemianom fazowym zachodzącym w warstwie wierzchniej stali austenitycznej w wyniku stosowania plazmy azotowej (rys. 5.4). Obserwowano wytworzenie roztworu azotu w austenicie ujawniającego się w badaniach dyfrakcyjnych w postaci refleksów przesuniętych w kierunku mniejszych wartości kątów 2θ w stosunku do refleksów austenitu. Wyznaczona dla tego roztworu stała sieciowa ($a = 0,368$ nm) odpowiada wartościom wyznaczonym dla fazy γ_N^a . Faza γ_N^b tworzy się przy gęstości mocy

ok. 4 W/cm^2 ($T_R = \text{ok. } 460^\circ\text{C}$) — rys. 5.4.a — krzywa 2. Obecność azotków w warstwie wierzchniej stwierdzono po jej nagrzaniu podczas rozpylania do temperatury $> 500^\circ\text{C}$ (rys. 5.4a — krzywa 3 i rys. 5.4b). Równocześnie refleksy od fazy γ_N^a przesunęły się w stronę większych kątów, co wskazuje na zmniejszenie zawartości azotu w austenicie.



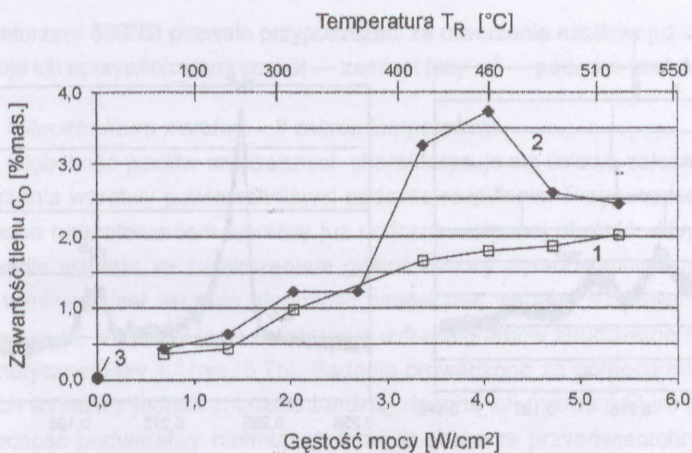
Rys. 5.3. Zawartość azotu w warstwie wierzchniej stali austenitycznej w zależności od gęstości mocy wyładowania jarzeniowego, WDS

W warstwach rozpylanych obserwowano również zwiększoną zawartość tlenu, w stosunku do materiału wyjściowego (rys. 5.5). Ocena podwyższonej zawartości tlenu w warstwach azotowanych plazmowo stali austenitycznej stanowi tematykę niektórych prac [8, 92]. Jednak zarówno jego pochodzenie jak i rola w tworzeniu warstwy nie jest wyjaśniona. Stwierdza się podwyższoną zawartość tlenu (2—5%mas.), mimo stosowania różnego rodzaju zabezpieczeń przed jego wnikaniem do atmosfery obróbczej. Wyniki niektórych prac wskazują, że źródłem tlenu jest pasywna warstewka tlenków chromu, który po rozpylaniu zawraca do warstwy [8]. Jednak zawartość tlenu w warstwach pasywnych na stali austenitycznej, w badaniach własnych przeprowadzonych na nierozpylanej powierzchni, była niewykrywalna metodą mikroanalizy WDS (rys. 5.5 — punkt 3). Natomiast warstwy powierzchniowe tylko po rozpylaniu w azocie miały podwyższoną zawartość tlenu nawet do 2%mas. W procesie rozpylania, mimo stosowania gazu o wysokiej czystości i specjalnych zabezpieczeń (pułapki tlenowe), obserwowano wzrost zawartości tlenu, proporcjonalny do stosowanej gęstości mocy plazmy (rys.5.5 — krzywa 1). Niewątpliwym źródłem jest tlen zaadsorbowany na powierzchniach komory roboczej. Ponadto w wyniku procesu rozpylania następuje aktywacja powierzchni. Jej wysoka reaktywność powoduje, że cała zawartość tlenu przedostającego się z gazem rozpylającym do komory, jest adsorbowana przez aktywną powierzchnię i wiązana. Nie można również wykluczyć dalszych zmian w składzie chemicznym powierzchni po zakończeniu procesu. Warstwy te mogą być jeszcze reaktywne w temperaturze pokojowej [88]. Podczas azotowania gazowego następuje ponownie zwiększenie zawartości tlenu w warstwach (rys. 5.5 — krzywa 2). Przypuszcza się, że wynika to z zawilgocenia atmosfery obróbczej.

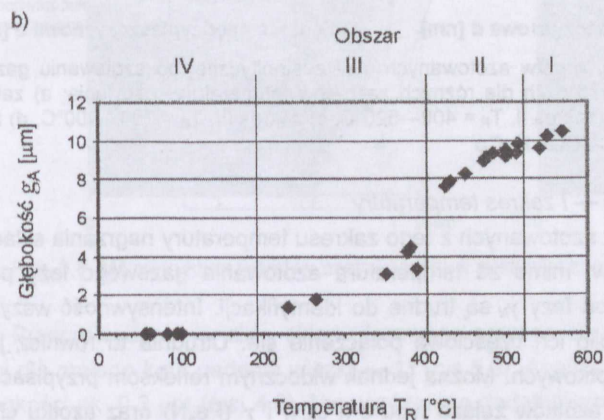
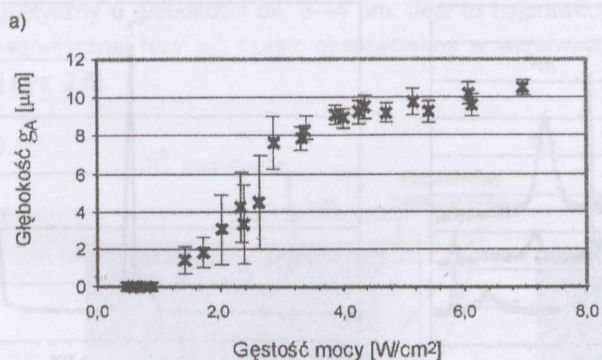


Rys. 5.4. Dyfraktogramy warstwy wierzchniej stali austenitycznej rozpylanej azotem przy stosowaniu różnych gęstości mocy wyładowania jarzeniowego: 1 — 2,7 W/cm² ($T_R \approx 380^\circ C$); 2 — 4 W/cm² ($T_R \approx 460^\circ C$); 3 — 6 W/cm² ($T_R \approx 550^\circ C$); GXR, $K\alpha Cu$, $\nu = 1^\circ$, b) dopasowanie azotków dla refleksów dyfrakcyjnych (dyfraktogram 3)

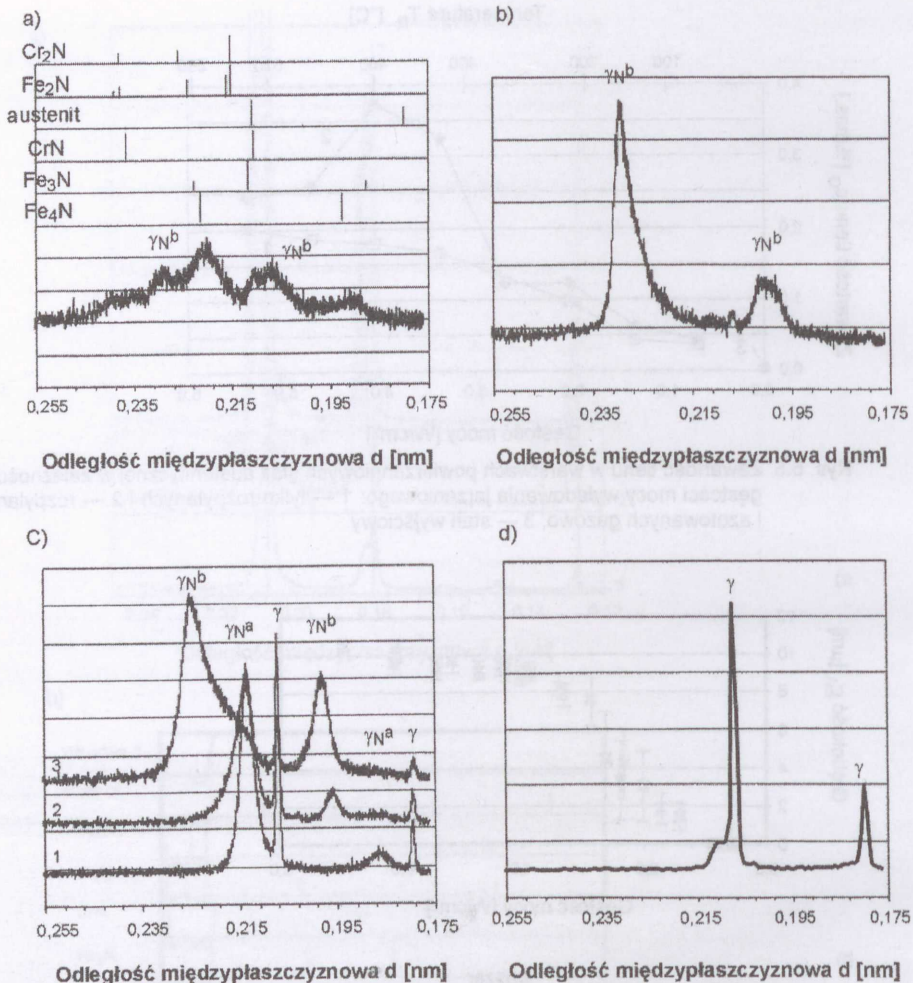
Stwierdzono istotny wpływ warunków rozpylania na głębokość warstwy azotowanej gazowo. Głębokość warstw zależy od gęstości mocy wyładowania jarzeniowego stosowanej podczas rozpylania azotem (rys. 5.6a), a tym samym od temperatury nagrzania warstwy powierzchniowej (rys. 5.6b). Ze względu na różnice w morfologii mikrostruktury warstw oraz w budowie fazowej (rys. 5.7) wyróżniono cztery charakterystyczne zakresy temperatury rozpylania T_R : I — $>520^\circ C$, II — $400-520^\circ C$, III — $200-400^\circ C$, IV — $<200^\circ C$.



Rys. 5.5. Zawartość tlenu w warstwach powierzchniowych stali austenicznej w zależności od gęstości mocy wyładowania jarzeniowego: 1 — tylko rozpylanych i 2 — rozpylanych i azotowanych gazowo, 3 — stan wyjściowy



Rys. 5.6. Zależność głębokości warstwy azotowanej stali austenicznej po azotowaniu gazowym w 100% NH₃, T_A = 475°C, t_A = 2 h ze wstępnym rozpylaniem plazmą azotową od: a) gęstości mocy wyładowania jarzeniowego, b) temperatury nagrzania warstwy wierzchniej podczas rozpylania



Rys. 5.7. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali austenitycznej po azotowaniu gazowym w 100%NH₃/475°C/2h dla różnych zakresów temperatury rozpylania: a) zakres I, T_R > 520°C, b) zakres II, T_R = 400—520°C, c) zakres III, T_R = 200—400°C, d) zakres IV, T_R < 200°C; XRD, K α Co

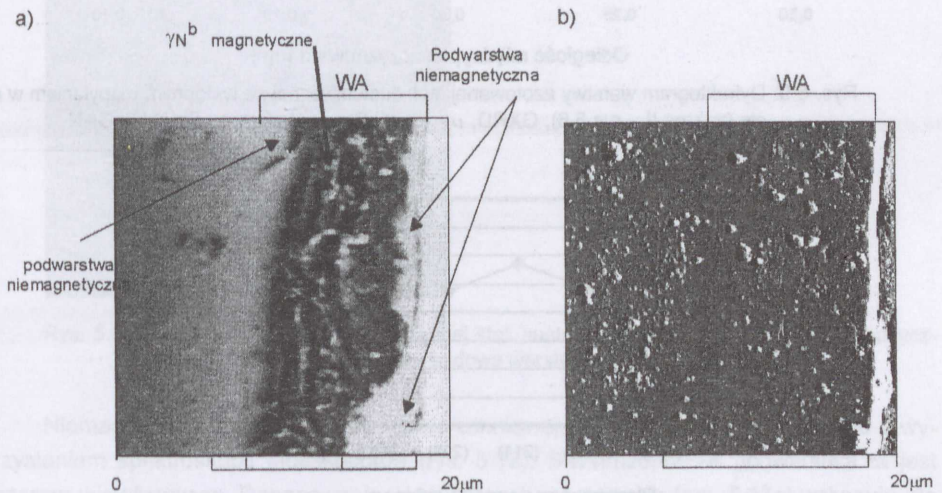
Mikrostruktura warstw — I zakres temperatury

Mikrostruktura warstw azotowanych z tego zakresu temperatury nagrzania składa się przede wszystkim z azotków, mimo że temperatura azotowania gazowego leży poniżej 500°C (rys. 5.7a). Refleksy od fazy γ_N są trudne do identyfikacji. Intensywność wszystkich refleksów jest mała i nastąpiło ich częściowe połączenie się. Utrudnia to również jednoznaczную identyfikację faz azotkowych. Można jednak widocznym refleksom przypisać położenia charakterystyczne dla azotków żelaza typu ϵ (Fe₃N) i γ' (Fe₄N) oraz azotku chromu CrN (rys. 5.7a). Proces rozpylania azotem w warunkach dużej gęstości mocy wyładowania jarzeniowego, powoduje naazotowanie stali (rys. 5.4a – dyfraktogram 3). Dominująca zawartość azotków w warstwach azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu gazowym w niskiej

temperaturze (< 500°C) pozwala przypuszczać, że utworzenie azotków już w procesie rozpylania powoduje ich uprzywilejowany wzrost — zamiast fazy γ_N^b — podczas azotowania gazowego.

Mikrostruktura warstw — II zakres temperatury

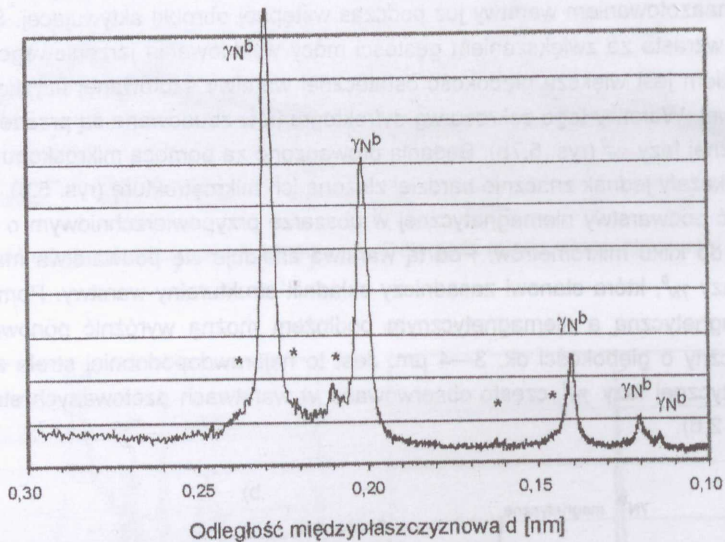
Głębokość warstw azotowanych charakteryzuje się liniową zależnością od temperatury nagrzania warstwy powierzchniowej podczas rozpylania. Przypuszcza się, że jest to spowodowane naazotowaniem warstwy już podczas wstępnej obróbki aktywującej. Stopień naazotowania wzrasta ze zwiększaniem gęstości mocy wyładowania jarzeniowego (rys. 5.4), czego wynikiem jest większa głębokość ostatecznej warstwy azotowanej uzyskanej po obróbce gazowej. Warstwy tego zakresu wg dyfraktogramów zbudowane są przede wszystkim z magnetycznej fazy γ_N^b (rys. 5.7b). Badania prowadzone za pomocą mikroskopu sił magnetycznych wykazały jednak znacznie bardziej złożoną ich mikrostrukturę (rys. 5.8). Stwierdzono obecność podwarstwy niemagnetycznej w obszarze przypowierzchniowym o głębokości od jednego do kilku mikrometrów. Pod tą warstwą znajduje się podwarstwa magnetyczna złożona z fazy γ_N^b , która stanowi zasadniczy składnik strukturalny warstwy. Pomiędzy podwarstwą magnetyczną a niemagnetycznym podłożem można wyróżnić ponownie obszar niemagnetyczny o głębokości ok. 3—4 μm . Jest to najprawdopodobniej strefa zbudowana z niemagnetycznej fazy γ_N^a , często obserwowana w warstwach azotowanych stali austenitycznej (rys. 2.6).



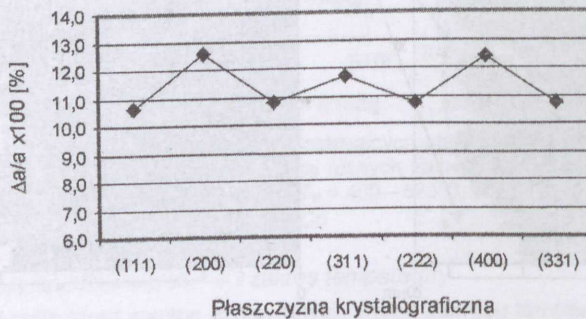
Rys. 5.8. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej — zakres II: a) MFM, b) AFM

Przeprowadzono analizę składu fazowego przypowierzchniowej warstwy niemagnetycznej dla małego kąta padania wiązki — 1° (rys. 5.9). Analiza obejmowała obszar warstwy o głębokości ok. 0,3 μm (rys. 4.8). Nie wyróżniono dodatkowych refleksów, umożliwiających jednoznaczne ustalenie składu fazowego tej podwarstwy. Inne refleksy, oprócz fazy γ_N^b (rys. 5.9 — gwiazdka), obserwowano także przy braku warstwy niemagnetycznej. Odpowiadają one w przybliżeniu fazie Fe_2N , Cr_2N lub $(\text{Cr,Fe})_2\text{N}$.

Charakterystyczną cechą warstw zawierających fazę γ_N^b są różnice w wartości stałej sieciowej obliczonej na podstawie położenia refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od różnych płaszczyzn krystalicznych (rys. 5.10). Największą różnicę wykazuje wartość stałej sieciowej obliczona dla płaszczyzny (200) i jest to zgodne z danymi literaturowymi [73, 78, 90, 131, 171, 187, 192, 193].



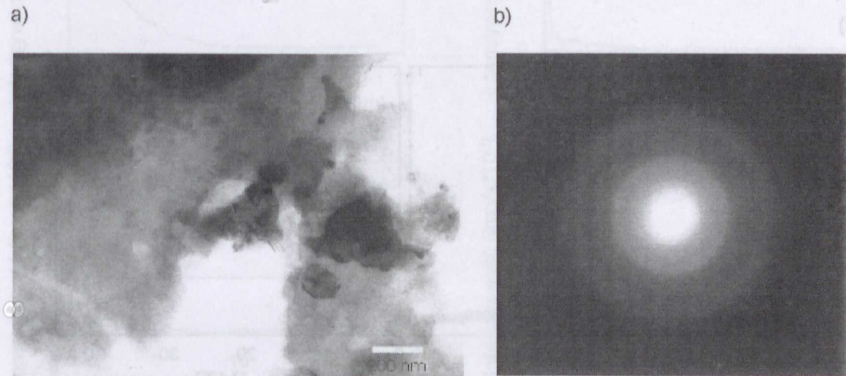
Rys. 5.9. Dyfraktogram warstwy azotowanej stali austenitycznej ze wstępnym rozpyleniem w azocie (zakres II – rys.5.6); GXRD, $\nu = 1^\circ$, $K\alpha Cu$; * – faza typu Fe_2N lub Cr_2N



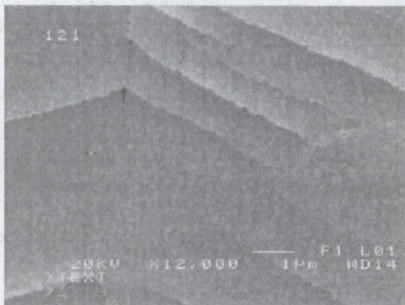
Rys. 5.10. Zmiana wartości stałej sieciowej fazy γ_N^b w stosunku do stałej sieciowej austenitu obliczona na podstawie położenia refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od różnych płaszczyzn krystalicznych; obliczenia wykonano dla dyfraktogramu uzyskanego z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego o energii źródła $E = 9,25174$ kV (rys. 2.1)

Badania cienkich folii na mikroskopie elektronowym wykazały, że w przypowierzchniowym obszarze niemagnetycznym warstwa ta ma charakter nanokrystaliczny lub amorficzny (rys. 5.11). Warstwy o takiej budowie uzyskiwano podczas azotowania w plazmie [115, 161],

choć w niektórych pracach negowano ich powstawanie [135]. W wyniku prowadzonych badań własnych ustalono, że dla pewnych warunków rozpylania podwarstwa amorficzna (nanokrystaliczna) stanowi charakterystyczny składnik mikrostrukturalny warstw azotowanych stali austenitycznej. Obecność submikroskopowych wydzielań na powierzchni warstw stwierdzono również podczas obserwacji z użyciem mikroskopu skaningowego (rys. 5.12).



Rys. 5.11. Mikrostruktura podwarstwy niemagnetycznej: a) obszar nanokrystaliczny (amorficzny), b) obraz pierścieni dyfrakcyjnych; TEM [26]

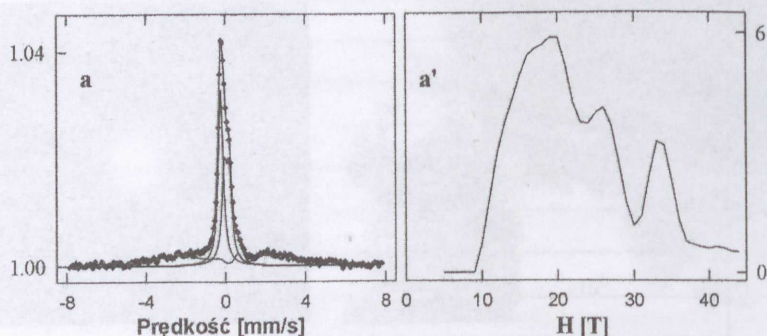


Rys. 5.12. Powierzchnia warstwy azotowanej stali austenitycznej z podwarstwą niemagnetyczną. Widoczna drobnoziarnista budowa warstwy oraz linie poślizgu, SEM

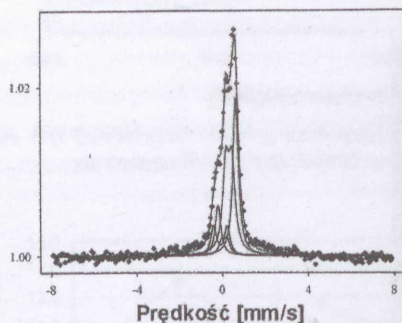
Niemagnetyczność warstwy przypowierzchniowej potwierdziły również badania z wykorzystaniem spektroskopii Moessbauera (rys. 5.13). Stwierdzono, że podwarstwa ta jest obszarem wielofazowym. Dopasowanie widm moessbauerowskich (rys. 5.13c) wskazuje, że w skład tego obszaru wchodzi: austenit, niemagnetyczna faza γ_N^{δ} , azotek żelaza Fe_2N , austenit węglowy $\gamma(C)$ oraz niezidentyfikowana faza. Obecność azotków Fe_2N potwierdzono także w badaniach rentgenowskich (rys. 5.9). Zaskakująca jest natomiast obecność węgla w austenicie ze względu na małą jego zawartość w stali. Jednak większą zawartość węgla w tym obszarze potwierdzono zarówno w badaniach SIMS (rys. 5.14) jak i XPS (tablica 5.1). Dotychczas w warstwie azotowanej stali austenitycznej, w której nie występowała niemagnetyczna faza nanokrystaliczna obserwowano zjawisko przeciwne — mniejszą zawartość węgla w tym obszarze. Podczas azotowania następowało „wypychanie” atomów węgla z obszaru

tworzącej się fazy γ_N (rys. 5.14b). Występowanie takiego zjawiska potwierdzają także dane literaturowe dotyczące azotowania jonowego [8, 54, 69, 76, 179]. Dodać należy jednak, że w niektórych pracach [82, 125] obserwowano podobne zjawisko jak w prowadzonych badaniach własnych — przy powierzchni zawartość tlenu, azotu i węgla znacznie wzrasta. Poniżej zawartość węgla spada, a następnie wzrasta ponownie poza warstwą.

a)



b)

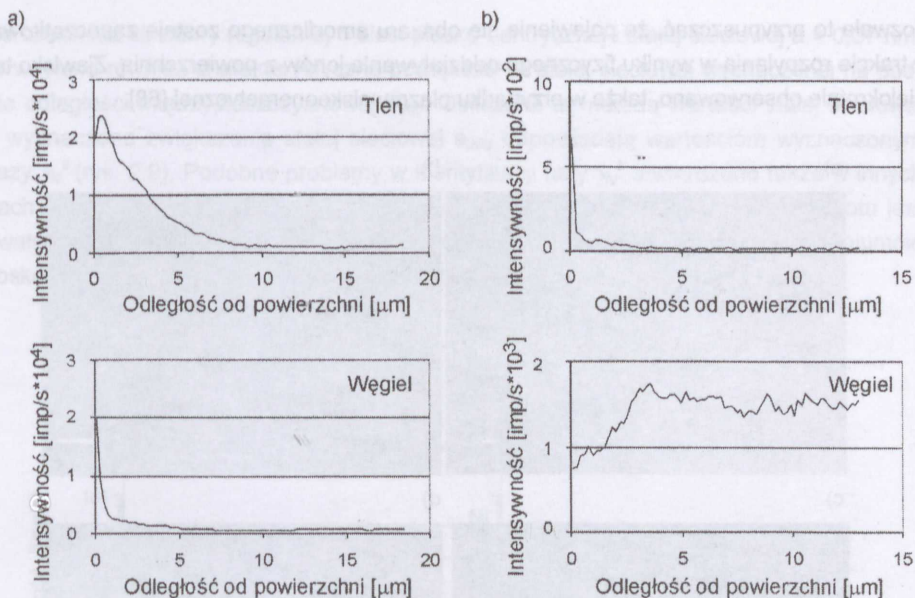


c)

	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H [T]	Względny udział fazowy	faza
Warstwa a)	-0,13	-	-	0,34	γ
	0,17	0,25	-	0,33	γ_N^a
	0,41	0 f	22,6	0,33	γ_N^b
Warstwa b)	-0,10 f	-	-	0,11	γ
	0,20 f	0,25 f	-	0,06	γ_N^a
	0,42 f	0,28 f	-	0,40	Fe ₂ N
	0,01 f	0,64 f	-	0,12	γ_C
	0,74	-	-	0,32	??

Rys. 5.13. Widma Moessbauera dla warstwy azotowanej stali austenitycznej: a) brak podwarstwy amorficznej na powierzchni, b) z niemagnetyczną podwarstwą amorficzną, oraz c) skład fazowy warstw

Badania prowadzone metodą SIMS potwierdziły również podwyższoną zawartość tlenu w obszarze przypowierzchniowym warstwy azotowanej (rys. 5.14a). Zasięg tego obszaru pokrywa się z głębokością przypowierzchniowej podwarstwy niemagnetycznej (rys. 5.8). Obecność tlenu na znacznej głębokości wskazuje na jego łatwe wnikanie i wiązanie w warstwie wierzchniej. Jest to szczególnie zaskakujące, biorąc pod uwagę ograniczoną mobilność tlenu w stali. Sugeruje to występowanie tlenoazotków. Stanowią one częstą postać obecności tlenu w warstwach azotowanych [106, 138, 140]. Badania metodą XPS przeprowadzone na azotowanej stali austenitycznej z powierzchniową podwarstwą niemagnetyczną i bez tej warstwy potwierdzają taką hipotezę (tablica 5.1). W podwarstwie tej stwierdzono obecność form utlenionego azotu, czego nie obserwowano w innych warstwach.



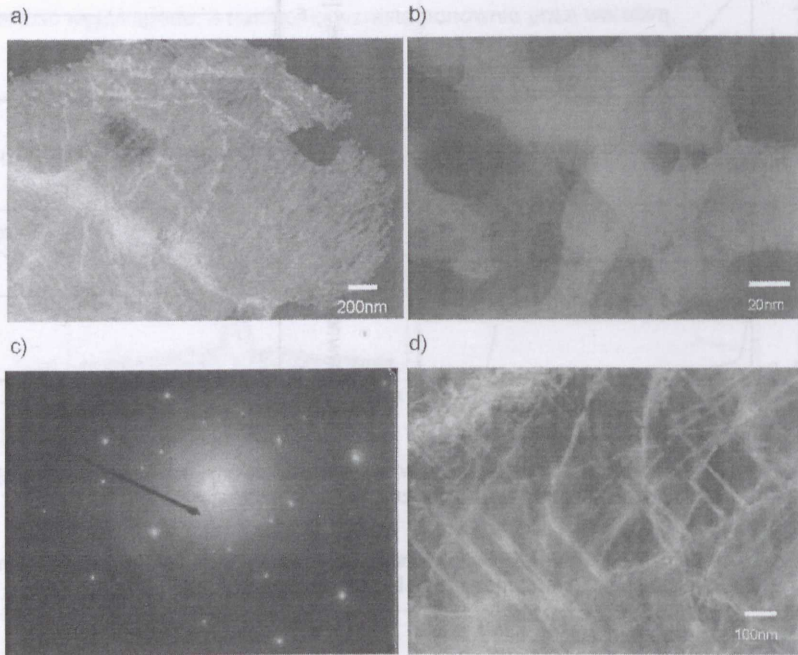
Rys. 5.14. Rozkład zawartości węgla i tlenu w warstwie azotowanej stali austenicznej a) z niemagnetyczną podwarstwą amorficzną, b) bez tej podwarstwy

Tablica 5.1. Identyfikacja widm XPS dla warstwy azotowanej stali austenicznej z niemagnetyczną podwarstwą amorficzną i bez tej podwarstwy

Z podwarstwą niemagnetyczną					Bez podwarstwy niemagnetycznej				
Nazwa	Udział wiązania	%at.	Energia wiązania, eV	Dopasowanie	Nazwa	Udział wiązania	%at.	Energia wiązania, eV	Dopasowanie
N1s	0,05	0,64	399,60	CrN _x O _y	N1s	1	9,46	397,36	CrN
N1s	0,12	1,36	398,37	Cr(NO ₂) _x					
N1s	0,83	9,88	397,04	CrN, Fe _x N					
	1,0	11,88				1,0	9,46		
C1s	0,02	0,93	288,30	C=O	C1s	0,08	0,88	288,63	C=O
C1s	0,05	1,96	286,88	C-OH	C1s	0,16	1,9	285,96	C-OH
C1s	0,21	8,54	285,48	C-N	C1s	0,63	7,29	284,40	C-C
C1s	0,61	25,46	284,40	C-C	C1s	0,13	1,51	282,59	Fe-C, Cr-C, Ni-C
C1s	0,11	4,62	283,15	Fe-C, Cr-C, Ni-C					
	1,0	41,51				1,0	8,8		

Badania metodą mikroskopii elektronowej warstw powierzchniowych uzyskanych tylko po rozpylaniu w azocie, potwierdziły obecność struktury nieuporządkowanej. Wykazuje ona zarówno cechy amorficzności jak i orientację krystalograficzną ziaren austenitu (rys. 5.15).

Pozwala to przypuszczać, że pojawienie się obszaru amorficznego zostaje zapoczątkowane w trakcie rozpylania w wyniku fizycznego oddziaływania jonów z powierzchnią. Zjawisko takie wielokrotnie obserwowano, także w przypadku plazmy niskoenergetycznej [88].

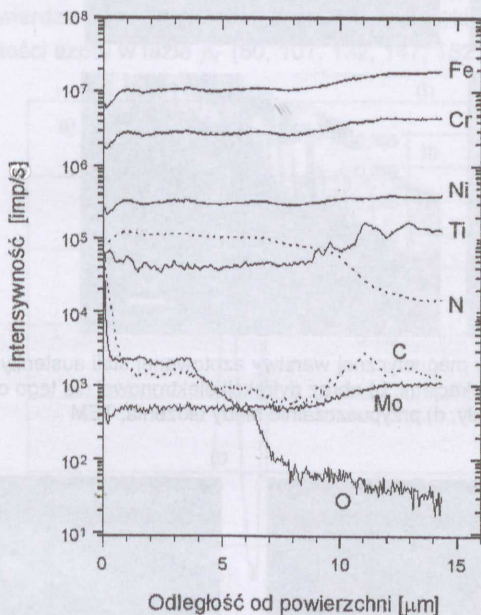


Rys. 5.15. Mikrostruktura warstwy wierzchniej stali austenitycznej po rozpylaniu w azocie: a) obraz powierzchni ukazujący istnienie podstruktury zależnej od orientacji krystalicznej ziarna austenitu, b) powiększony obraz i c) dyfrakcja elektronowa z takiego obszaru, d) obraz błędów ułożenia w warstwie;TEM

Badania składu chemicznego w obrębie warstwy azotowanej nie wykazały segregacji pierwiastków substytucyjnych (rys.5.16). Jest to w zgodzie z analizą stanu zagadnienia i stanowi podstawowy argument zwolenników teorii roztworowej. W warstwie azotowanej stwierdzono podwyższoną zawartość azotu (17,2—21,3% mas.) i tlenu (2,5—3,7% mas.). Charakterystyczny jest również rozkład węgla. Obserwowano jego podwyższoną zawartość w podpowierzchniowej warstwie niemagnetycznej oraz w podwarstwie niemagnetycznej zbudowanej z fazy γ_N^a .

Duża zawartość azotu jest niewątpliwie przyczyną występowania znacznych naprężeń w warstwach, doprowadzających często do jej odkształcenia (rys. 5.12). Obecność mikrostruktury wskazującej na silne odkształcenia plastyczne stwierdzono także w podwarstwie magnetycznej zbudowanej z fazy γ_N^b . Obserwowano dużą ilość dyslokacji, bliźniaków, błędów ułożenia i granic ziaren o kształcie zębów piły (rys. 5.17). Badania dyfrakcji elektronowej wykonane w tym obszarze nie potwierdziły jednak występowania fazy o wartości stałej sieciowej, odpowiadającej fazie γ_N^b wyznaczonej na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej. Stwier-

dzono obecność struktury regularnej o sieci płasko-centrycznej i stałej sieciowej $a = 0,37$ nm. Obserwowano również charakterystyczne powiększenie stałej sieciowej wyznaczonej na podstawie odległości międzypłaszczyznowej d_{200} . Obliczone tą metodą wartości stałej sieciowej jak i wyznaczone zwiększenie stałej sieciowej a_{200} odpowiadają wartościom wyznaczonym dla fazy γ_N^a (rys. 2.9). Podobne problemy w identyfikacji fazy γ_N^b stwierdzono także w innych pracach [62, 182]. Przypuszcza się, że faza γ_N^b ze względu na dużą zawartość azotu jest nietrwała w warunkach próżni i pod wpływem oddziaływania wiązki elektronów (w kolumnie mikroskopu) ulega rozpadowi. Potwierdzają to również prowadzone badania własne.

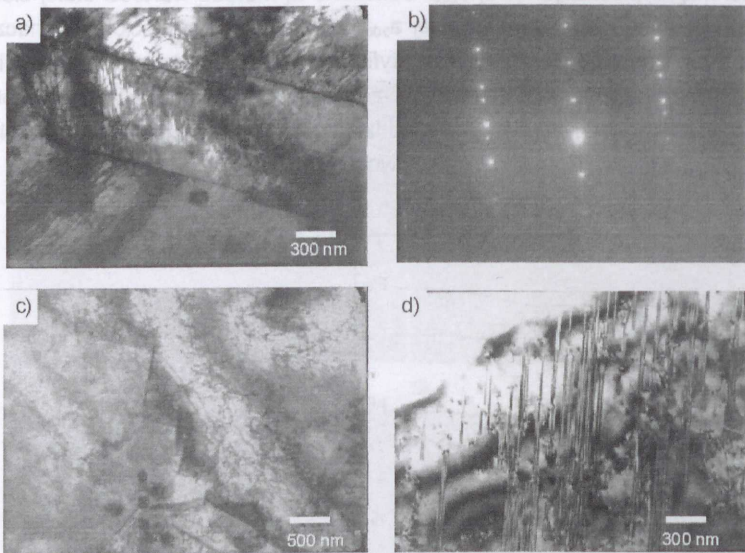


Rys. 5.16. Rozkład zawartości pierwiastków na przekroju poprzecznym warstwy azotowanej stali austenitycznej, SIMS

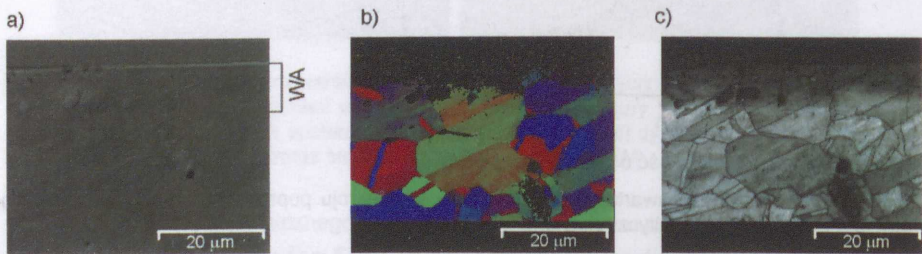
Badania wykonane na przekrojach poprzecznych warstw azotowanych na stali austenitycznej metodą EBSD (rys. 5.18) wykazują ograniczenia w identyfikacji struktury krystalicznej w obrębie warstwy. Dopasowanie uzyskanych linii Kikuchi do struktury regularnej o sieci płasko-centrycznej (austenitu) było możliwe tylko dla obszaru znajdującego się w pobliżu osnowy (rys. 5.18b), a więc dla małej zawartości azotu w warstwie. Nie uzyskano również dopasowania dla żadnej fazy azotkowej. Równocześnie zaobserwowano, że obszar, dla którego brak jest identyfikacji fazowej, charakteryzuje się gorszą jakością linii Kikuchi (rys. 5.18c). Brak identyfikacji fazowej w obszarze o dużej zawartości azotu stwierdził również He i in. [92]. Tłumaczono to obecnością dużych naprężeń oraz wzrostem gęstości defektów strukturalnych.

Uzyskane wyniki badań pozwalają ponadto stwierdzić, że warstwa uzyskana w procesie azotowania stali austenitycznej nie stanowi obszaru niezależnie zarodkującego. Wyraźnie widoczne są granice ziaren austenitu przechodzące w sposób niezakłócony od osnowy przez warstwę (rys. 5.18c). Obszar warstwy stanowi zmodyfikowaną w procesie azoto-

wania warstwę wierzchnią austenitu. Wyniki potwierdzają więc hipotezy sugerowane w innych pracach [135, 158].



Rys. 5.17. Mikrostruktura podwarstwy magnetycznej warstwy azotowanej stali austenitycznej: a) bliźniaki z licznymi dyslokacjami, b) obraz dyfrakcji elektronicznej dla tego obszaru, c) granica w kształcie piły, d) przypuszczalnie błędy ułożenia; TEM



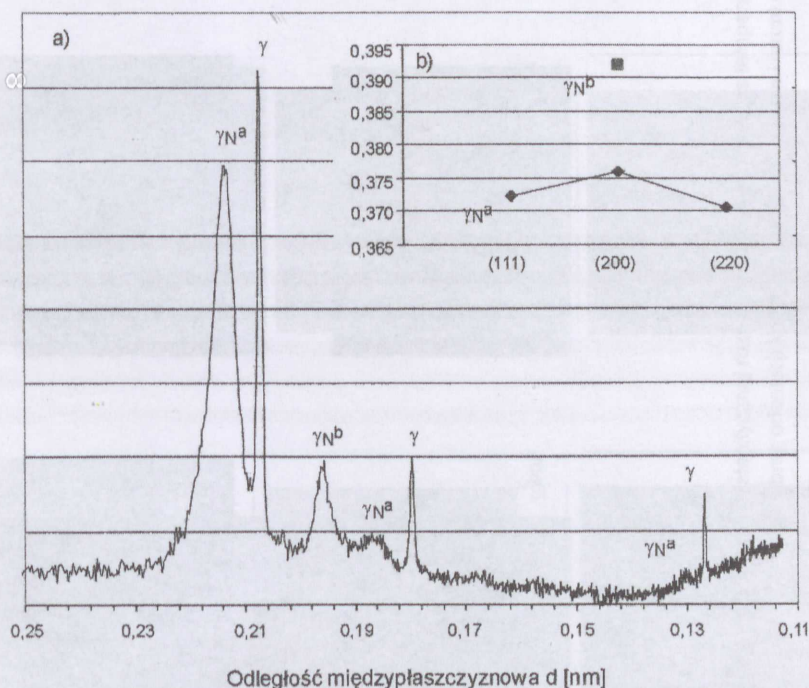
Rys. 5.18. Przekrój warstwy azotowanej a) obraz SEM, b) obraz identyfikacji orientacji krystalograficznej dla kierunku RD, c) „obraz jakościowy” linii Kikuchi, EBSD (INCA Crystal Oxford Instruments)

Mikrostruktura warstw –III zakres temperatury

Głębokość warstw azotowanych uzyskanych dla tych warunków procesu rozpylania charakteryzuje się dużym zróżnicowaniem (rys. 5.6). Niejednorodność składu fazowego tych warstw ukazują natomiast dyfraktogramy (rys. 5.7c). Uzyskane warstwy azotowane były złożone albo tylko z fazy γ_N^a (rys. 5.7c — dyfraktogram 1), albo mieszaniny faz γ_N^a i γ_N^b o różnym ich udziale (rys. 5.7 — dyfraktogramy 2 i 3). Należy podkreślić, że rozmieszczenie składników fazowych nie było warstwowe, tak jak to obserwowano wcześniej (rys. 5.8). Stwierdzono zależność składu fazowego warstwy od orientacji krystalograficznej ziaren austenitu względem powierzchni azotowanej. Szczególnym przypadkiem jest sytuacja, gdy magnetyczna faza γ_N^b po-

wstała tylko na ziarnach austenitu o kierunku [100] prostopadłym do powierzchni azotowanej. Na ziarnach o innej orientacji występowała tylko faza γ_N^a . Obserwację tę potwierdzają zarówno badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej (refleksy od fazy γ_N^b rejestrowano tylko dla płaszczyzn {200} — rys. 5.19), jak i badania metodą EBSD i MFM (rys. 5.20). Podobne uprzywilejowanie wzrostu warstwy złożonej z fazy γ_N^b mają pozostałe warstwy azotowane z tej strefy warunków rozpylania. Obserwowano jednak, obecność fazy γ_N^b również na ziarnach o kierunku [111] prostopadłym do powierzchni i pośrednich (rys. 5.7c — dyfraktogram 3).

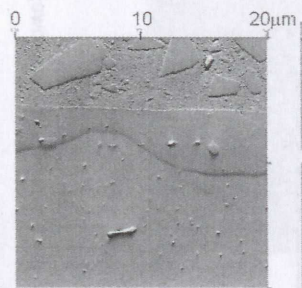
Stwierdzono także, że obszar warstwy azotowanej, w którym występuje magnetyczna faza γ_N^b (rys. 5.20b) charakteryzuje się największą głębokością (rys. 5.20a i c). Obserwacja ta potwierdza dane literaturowe dotyczące kinetyki wzrostu warstwy azotowanej zależnej od zawartości azotu w fazie γ_N [80, 107, 132, 147, 152, 162, 185].



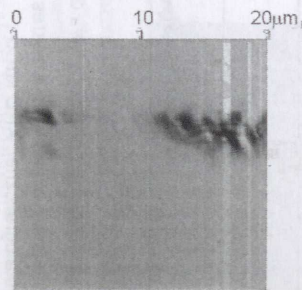
Rys. 5.19. a) dyfraktogram warstwy azotowanej z zakresu III, b) zależność stałej sieciowej od płaszczyzny krystalograficznej; XRD $K\alpha_{Co}$

Analiza wyników identyfikacji składników fazowych warstwy azotowanej wykonanej metodą EBSD, pozwala stwierdzić, że w obszarze magnetycznym (faza γ_N^b), o większej zawartości azotu, pogarsza się jakość linii Kikuchi (rys. 5.20d, rys. 5.21). Ogranicza to możliwość identyfikacji fazowej zwłaszcza w pobliżu powierzchni azotowanej (rys. 5.20e). Podobne wyniki otrzymano w badaniach warstw azotowanych z zakresu II. Nie ustalono wówczas składu fazowego dla przeważającej objętości warstwy azotowanej, charakteryzującej się wysoką zawartością azotu (rys. 5.18). Jednocześnie w obszarze o niskiej jakości linii Kikuchi (rys. 5.22b) stwierdza się występowanie największych odkształceń w strukturze krystalicznej (rys. 5.22c).

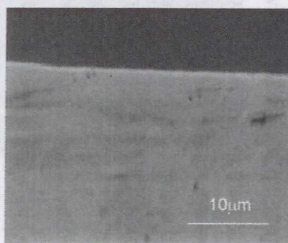
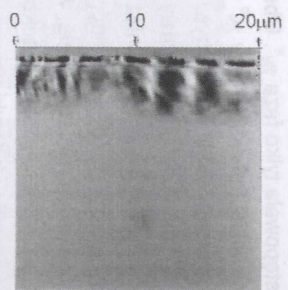
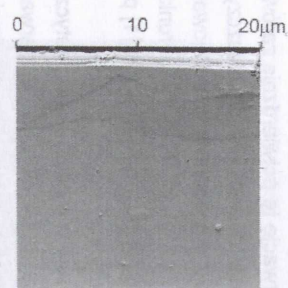
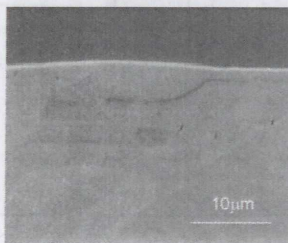
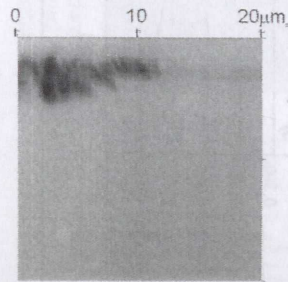
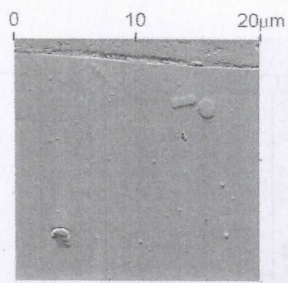
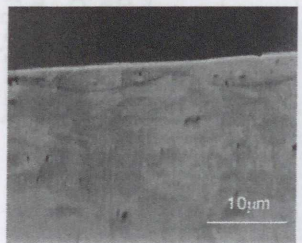
a)

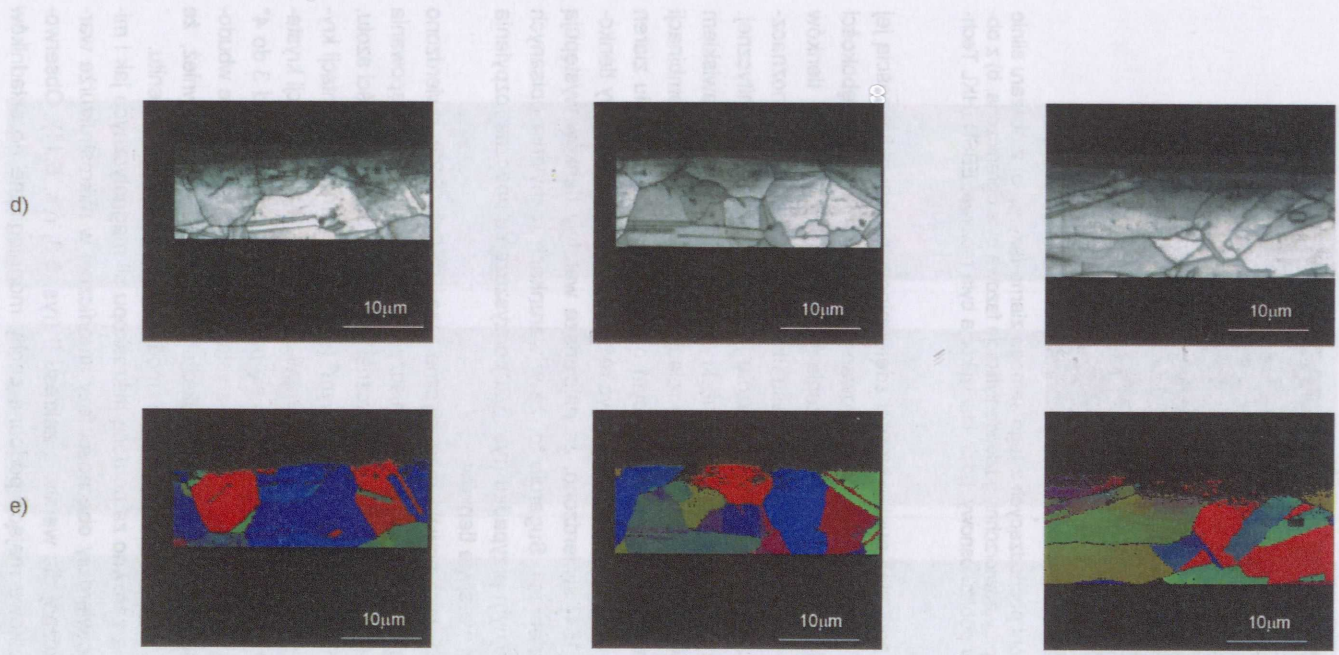


b)

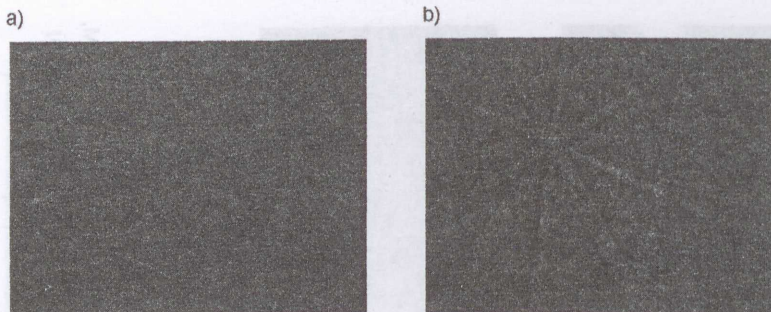


c)





Rys. 5.20. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenicznej rozpylanej azotem – III zakres temperatury (rys.5.6.): a) AFM, b) MFM, c) SEM, d) EBSD – „obraz jakościowy” e) EBSD – obraz orientacji krystalograficznej ziaren dla kierunku RD, (INCA Cristal Oxford Instruments)

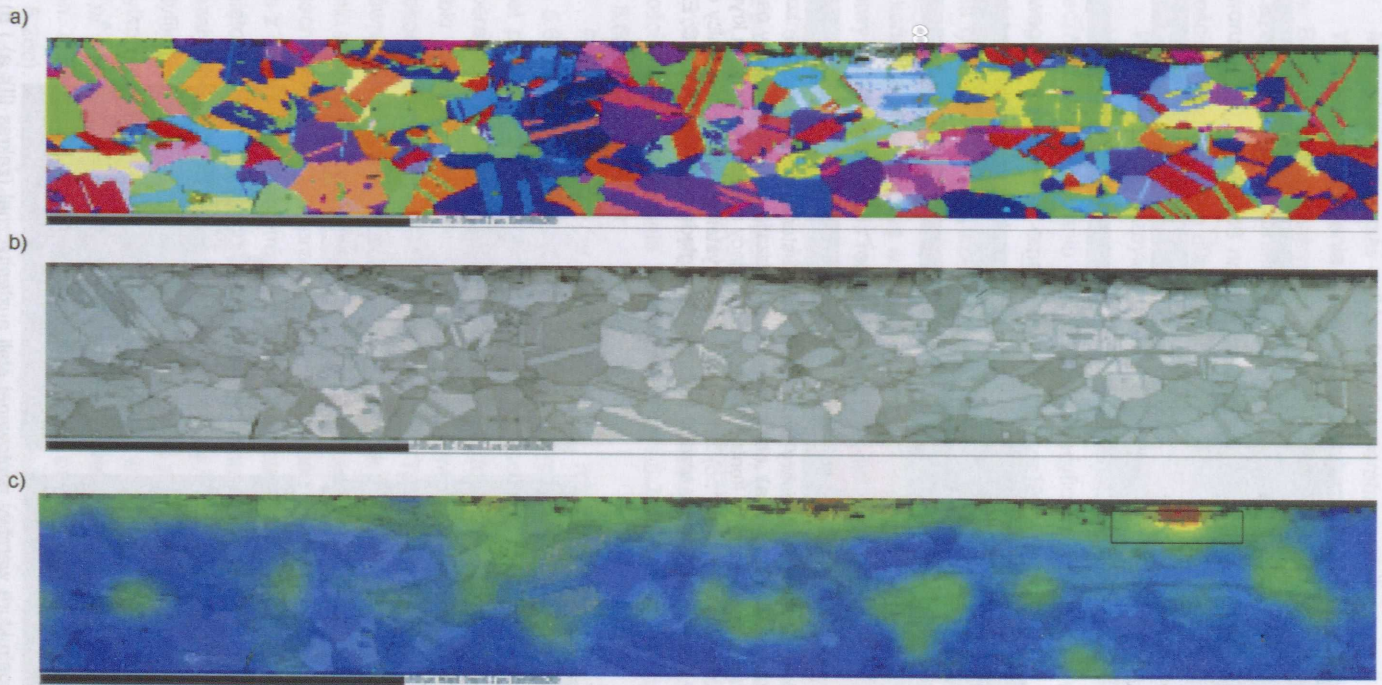


Rys. 5.21. Obraz linii Kikuchi pochodzących z tego samego ziarna fazy γ_N : a) z obszaru silnie zaciemnionego przy powierzchni, gdzie identyfikacja fazowa była ograniczona, b) z obszaru warstwy w pobliżu osnowy, gdzie identyfikacja była możliwa; EBSD (HKL Technology)

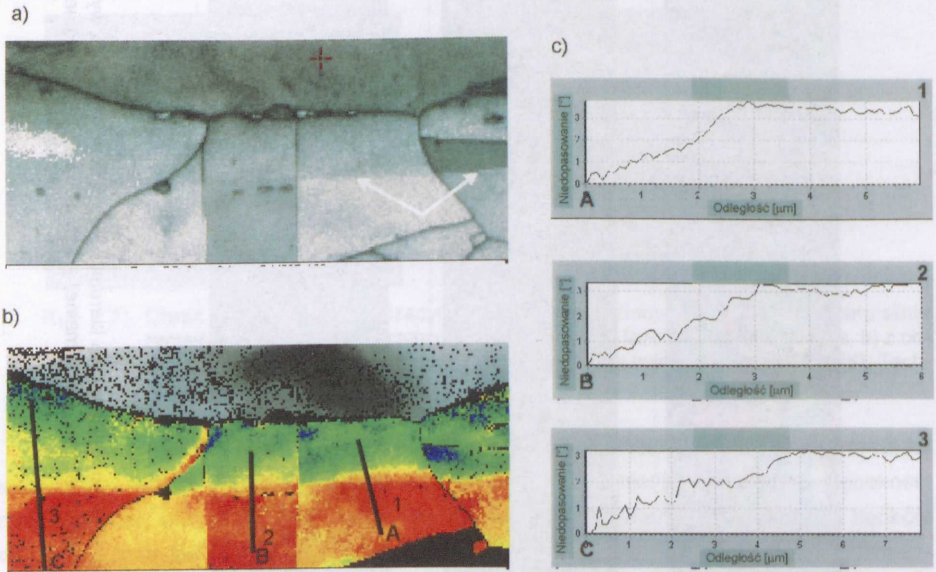
Wzrost warstwy azotowanej stali austenitycznej zdeterminowany jest aktywnością jej powierzchni w warunkach obróbki gazowej. Obserwowana nierównomierność głębokości warstw jest więc efektem niejednorodnego oczyszczenia powierzchni z warstwy tlenków w warunkach rozpylania charakterystycznych dla zakresu III (rys. 5.6). Brak jest jednoznacznych danych dotyczących wydajności rozpylania dla azotu i wodoru na stali austenitycznej. Wprawdzie wrażliwość stopnia rozpylania na orientację krystaliczną ziaren jest zjawiskiem znanym [88, 154], ale obserwowane są różnice w tych relacjach w zależności od kombinacji podłoże-gaz rozpylający. Innym czynnikiem decydującym o szybszym oczyszczeniu ziaren o kierunku [100] prostopadłym do powierzchni może być różnica w grubości warstwy tlenkowej. W stopach typu Inconel [154] stwierdzono, że najcieńsze warstwy tlenków występują właśnie na ziarnach o takiej orientacji. Sugeruje to, że w warunkach rozpylania opisanych parametrami zakresu III, w skrajnym przypadku (rys. 5.20) oczyszczeniu podczas rozpylania uległy tylko ziarna o najcieńszej warstwie tlenków.

W warstwach, w których występowała magnetyczna faza γ_N^b (rys. 5.22) stwierdzono zmiany orientacji krystalograficznej ziaren w obszarze między osnową a granicą występowania fazy magnetycznej. Obszar ten zbudowany z niemagnetycznej fazy γ_N^a o małej zawartości azotu, charakteryzuje małe zaciemnienie na „obrazie jakościowym” (rys. 5.23a). Zmiana orientacji krystalograficznej jest w tym obszarze niewielka. Maksymalna wartość odchylenia orientacji krystalograficznej w stosunku do obszaru ziarna znajdującego się poza warstwą wynosiła od 3 do 4° (rys. 5.23b i c). Uzyskane wyniki badań zmian orientacji krystalograficznej wskazują, że wbudowywanie azotu w strukturę austenitu powoduje jej odkształcenie. Potwierdzają również, że w zakresie małych stężeń azotu, obszar warstwy stanowi zmodyfikowaną strukturę austenitu.

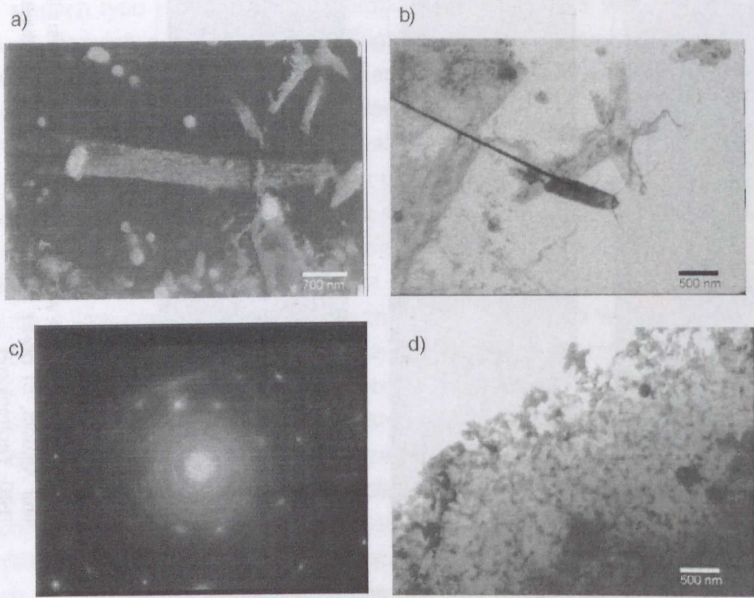
Przeprowadzone badania zarówno za pomocą mikroskopu sił magnetycznych jak i mikroskopu elektronowego, nie potwierdziły obecności fazy amorficznej w mikrostrukturze warstwy azotowanej charakterystycznej dla warstw z zakresu II (rys. 5.8, rys. 5.11). Obserwowano niekiedy wydzielenia płytkowe mające podobne cechy morfologiczne do składników fazowych amorficznej (nanokrystalicznej) podwarstwy (rys. 5.24). Nie tworzą one jednak ciągłej warstwy, tylko występują w postaci pojedynczych wydzieleni lub skupisk (rys. 5.24a i b). Skupiska te osiągały większe rozmiary w niektórych obszarach (rys. 5.24d).



Rys. 5.22. Przekrój poprzeczny warstwy azotowej z zakresu III: a) obraz orientacji krystalograficznej dla kierunku RD, b) „obraz jakościowy” linii Kikuchi, c) obraz stanu odkształceń w warstwie: kolor czerwony – odkształcenia maksymalne, kolor niebieski – minimalne; (HKL Technology)



Rys. 5.23. Przekrój poprzeczny warstwy azotowanej stali austenitycznej (rys. 5.22c — pole wyróżnione kwadratem): a) „obraz jakościowy”; strzałki — granica między osnową a warstwą azotowaną, b) kontrast barwny obrazujący różnice w orientacji krystalograficznej ziarna, skala 5°; c) zmiana orientacji krystalograficznej na granicy osnowa — warstwa azotowana wzdłuż linii 1, 2 i 3, względem punktów A, B i C; EBSD, (HKL Technology)



Rys. 5.24. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej (zakres III): a) i b) obraz wydzielań płytkowych o strukturze amorficznej (nanokrystalicznej) c) dyfrakcja elektronowa z takiego wydzielenia d) obszar pokryty skupiskami wydzielań o dużej gęstości; TEM

Mikrostruktura warstw —IV zakres temperatury

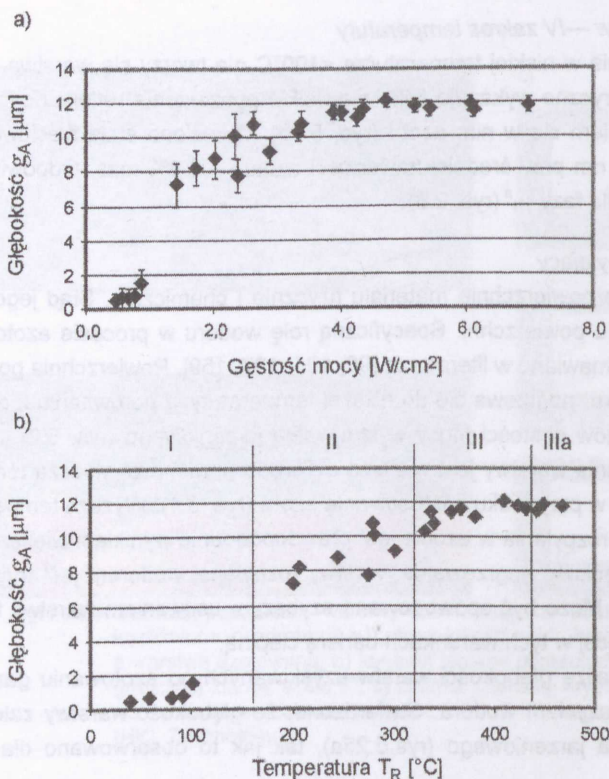
W procesie rozpylania w niskiej temperaturze $<100^{\circ}\text{C}$ nie tworzy się warstwa azotowana. Badania dyfraktometryczne wykazują tylko niewielkie poszerzenie refleksu od austenitu wywołane rozpuszczaniem się w nim azotu (rys. 5.7d). Określono stałą sieciową tego roztworu: $a = 0,364\text{—}0366$ nm przy średniej zawartości azotu — 1.8% mas. Odpowiada to wartościom wyznaczonym dla fazy γ_N^a (rys. 2.8).

Wodór jako gaz rozpylający

Wodór oddziałuje na powierzchnie materiału fizycznie i chemicznie. Stąd jego duża skuteczność w oczyszczaniu powierzchni. Specyficzną rolę wodoru w procesie azotowania jonowego wielokrotnie już omawiano w literaturze [90, 104, 107, 159]. Powierzchnia poddana oddziaływaniu jonów wodoru nagrzewa się do niższej temperatury w porównaniu z azotem — dla tych samych warunków gęstości mocy wyładowania jarzeniowego (rys. 5.2). Jednocześnie prędkość nagrzewania warstwy jest większa dla wodoru, mimo że wyższą temperaturę końcową otrzymuje się w przypadku zastosowania azotu (rys. 5.1). Wyższa temperatura warstwy osiągana podczas rozpylania w azocie jest prawdopodobnie wynikiem większej masy jego jonów. Większa prędkość nagrzewania warstwy rozpylanej wodorem jest trudna do jednoznacznej interpretacji. Może być spowodowana szybszym usuwaniem warstwy tlenkowej z powierzchni, stanowiącej w tych warunkach barierę cieplną.

Przeprowadzono analizę głębokości warstw uzyskiwanych po azotowaniu gazowym i dla różnych warunków z użyciem wodoru. Stwierdzono, że głębokość warstwy zależy od gęstości mocy wyładowania jarzeniowego (rys.5.25a), tak jak to obserwowano dla azotu (rys. 5.6a).

Porównanie wyników azotowania przy rozpylaniu wodorem (rys. 5.25) i azotem (rys. 5.6) pozwala stwierdzić, że efektywność rozpylania wodorem jest znacznie większa. Nawet przy zastosowaniu bardzo małej gęstości mocy ($< 1\text{W}/\text{cm}^2$), a tym samym niskiej temperaturze powierzchni ($T_R < 100^{\circ}\text{C}$) dla wodoru uzyskano warstwy azotowane podczas obróbki gazowej (rys. 5.25b — zakres I). Otrzymano także warstwy o nierównomiernej ich głębokości dla gęstości mocy $1,7\text{—}3,5\text{ W}/\text{cm}^2$ ($T_R = 150\text{—}320^{\circ}\text{C}$) — zakres II (rys. 5.25b). Nierównomierność głębokości warstw jest jednak znacznie mniejsza niż ta określona po rozpylaniu azotem (rys. 5.6). Nadal jednak obserwuje się uprzywilejowanie wzrostu warstwy na ziarnach o kierunku [100] prostopadłym do powierzchni. Badaniom poddano warstwy azotowane z zakresu II parametrów rozpylania po polerowaniu. W efekcie obróbki mechanicznej usunięto większą część objętości warstwy azotowanej. Badania wykonane metodą MFM wykazały obecność zarówno magnetycznej fazy γ_N^b , jak i niemagnetycznej γ_N^a (rys. 5.26a). Identyfikacja fazowa orientacji krystalograficznej ziaren wykonana metodą EBSD była możliwa tylko na części ziaren badanej warstwy — w obszarze występowania niemagnetycznej fazy γ_N^a (rys. 5.26b). Równocześnie na analizowanej powierzchni nie stwierdzono obecności ziaren o kierunku krystalograficznym [100] prostopadłym do powierzchni azotowanej (rys. 5.26c). Wskazuje to, że na ziarnach o takiej orientacji występowała nieidentyfikowalna metodą EBSD magnetyczna faza γ_N^b . Równocześnie w tym obszarze warstwa miała największą głębokość.

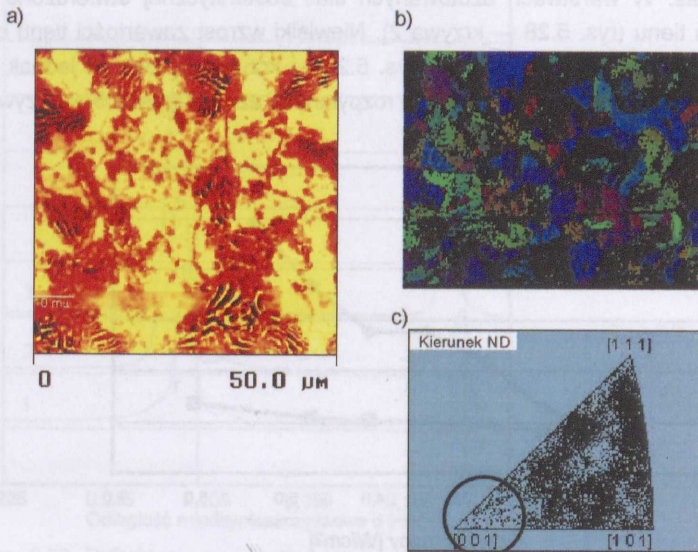


Rys. 5.25. Zależność głębokości warstw azotowanych stali austenitycznej, rozpylanych wodorem przy różnych wartościach napięcia i natężenia od a) gęstości mocy, b) temperatury nagrzewania podczas rozpylania; linie pionowe — zakresy o charakterystycznych cechach mikrostrukturalnych

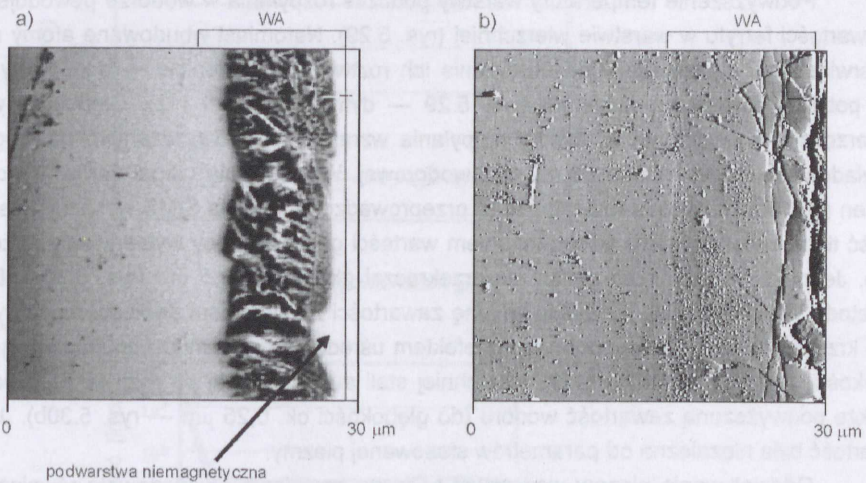
Dla stosowanych warunków procesu rozpylania nie uzyskano po azotowaniu gazowym warstw z dominującą zawartością azotków. Warstwy takie obserwowano w azotowanej stali austenitycznej po rozpylaniu azotem w temperaturze $>500^{\circ}\text{C}$ (rys. 5.4a). Należy jednak zaznaczyć, iż w dostępnym zakresie wartości gęstości mocy wyładowania jarzeniowego nie osiągnięto przy rozpylaniu wodorem temperatury warstwy $>500^{\circ}\text{C}$.

W warstwie azotowanej stali austenitycznej po rozpylaniu wodorem z gęstością mocy $>6 \text{ W/cm}^2$ (zakres IIIa — rys. 5.25) stwierdzono w obszarze przypowierzchniowym również występowanie cienkiej podwarstwy niemagnetycznej (rys. 5.27). Podwarstwa ma podobne cechy do warstwy amorficznej (nanokrystalicznej) obserwowanej w warstwach azotowanych i rozpylanych azotem.

Podobnie jak w azotowanych warstwach stali austenitycznej po rozpylaniu azotem, pomiędzy austenitycznym podłożem i podwarstwą magnetyczną (faza γ_N^b), obserwowano podwarstwę niemagnetyczną — faza γ_N^a . Badania metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdziły taką samą budowę warstwy jak po rozpylaniu azotem. Mikrostruktura podwarstwy złożonej z fazy γ_N^b charakteryzuje się dużą gęstością dyslokacji, licznymi błędami ułożenia i bliźniakami.



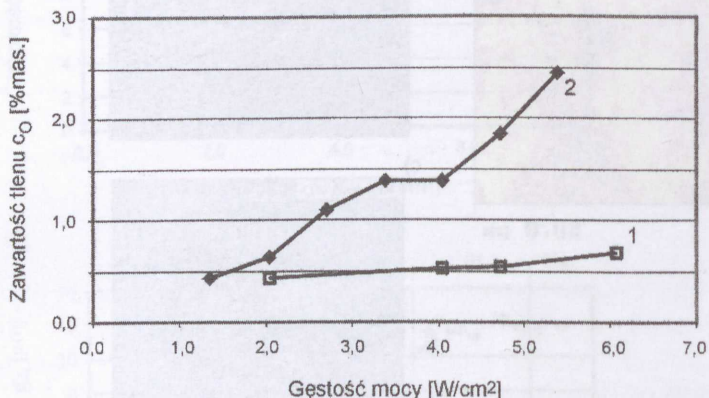
Rys. 5.26. Mikrostruktura warstwy azotowanej z zakresu II: a) obraz rozkładu obszarów magnetycznych i niemagnetycznych, MFM b) mapa barwna rozkładu orientacji krystalograficznej ziaren dla kierunku ND, c) Identyfikacja kierunków krystalograficznych dla kierunku ND, EBSD (INCA Cristal Oxford Instruments)



Rys. 5.27. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej — wstępne rozpylenie wodorem, zakres IIIa: a) MFM, b) AFM

Stwierdzono w tych warstwach również dużą zawartość azotu — 16—20,8%mas. Odnotowano jednak różnice w zawartości azotu w zależności od mikrostruktury warstw. W warstwach z zakresu III bez podwarstwy niemagnetycznej zawartość azotu wynosiła 16—18,9%mas., a w zakresie IIIa — z przypowierzchniową podwarstwą niemagnetyczną — od

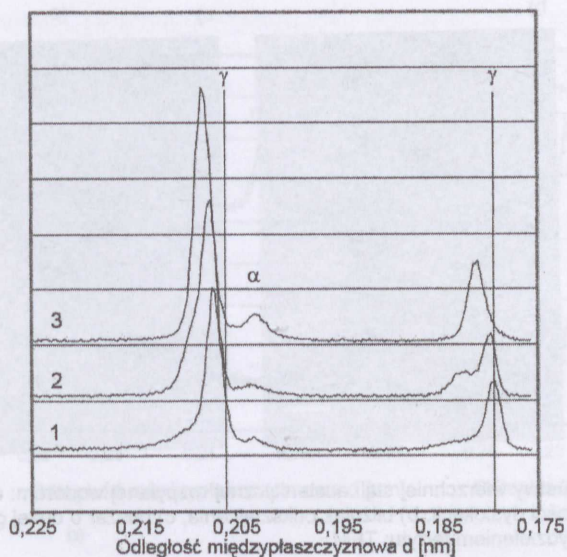
18,3 do 20,8%mas. W warstwach azotowanych stali austenitycznej stwierdzono również wzrost zawartości tlenu (rys. 5.28 — krzywa 2). Niewielki wzrost zawartości tlenu obserwowano również w warstwach po rozpylaniu (rys. 5.28 — krzywa 1). Były to jednak wartości znacznie mniejsze w porównaniu z warstwami rozpylanymi azotem (rys. 5.5 — krzywa 1).



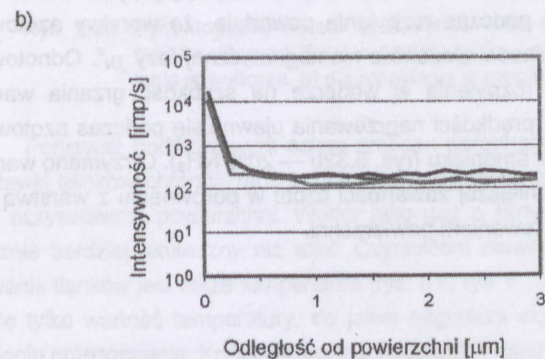
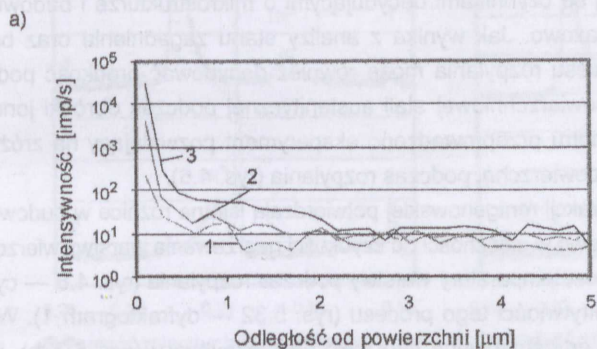
Rys. 5.28. Zawartość tlenu w warstwach po rozpylaniu wodorem i po azotowaniu w zależności od parametrów rozpylania: 1 — po rozpylaniu; 2 — po rozpylaniu i azotowaniu gazowym; WDS

Podwyższenie temperatury warstwy podczas rozpylania w wodorze powoduje wzrost zawartości ferrytu w warstwie wierzchniej (rys. 5.29). Natomiast wbudowane atomy różnych pierwiastków, doprowadziły do utworzenia ich roztworu w austenicie — dodatkowy refleks w pobliżu refleksu od austenitu (rys. 5.29 — dyfraktogramy 1 i 2). Głębokość warstwy wierzchniej wytworzonej w wyniku rozpylania wzrastała z podwyższaniem gęstości mocy wyładowania jarzeniowego dla plazmy wodorowej. Wbudowaniu ulegał zarówno wodór jak i tlen (rys. 5.30). Analiza rozkładu tlenu przeprowadzona metodą SIMS wskazuje, że zawartość tlenu zwiększa się z podwyższaniem wartości gęstości mocy wyładowania jarzeniowego. Jednakże obszar tych zmian nie przekraczał głębokości 0,5 μm (rys. 5.30a). Badania metodą WDS wykazały niewielką zmianę zawartości ze wzrostem gęstości mocy (rys. 5.28 — krzywa 1), co prawdopodobnie jest efektem uśrednionego pomiaru pochodzącego z głębokości ok. 0,8 μm . W warstwie wierzchniej stali austenitycznej po rozpylaniu stwierdzono także podwyższoną zawartość wodoru (do głębokości ok. 0,25 μm — rys. 5.30b). Jego zawartość była niezależna od parametrów stosowanej plazmy.

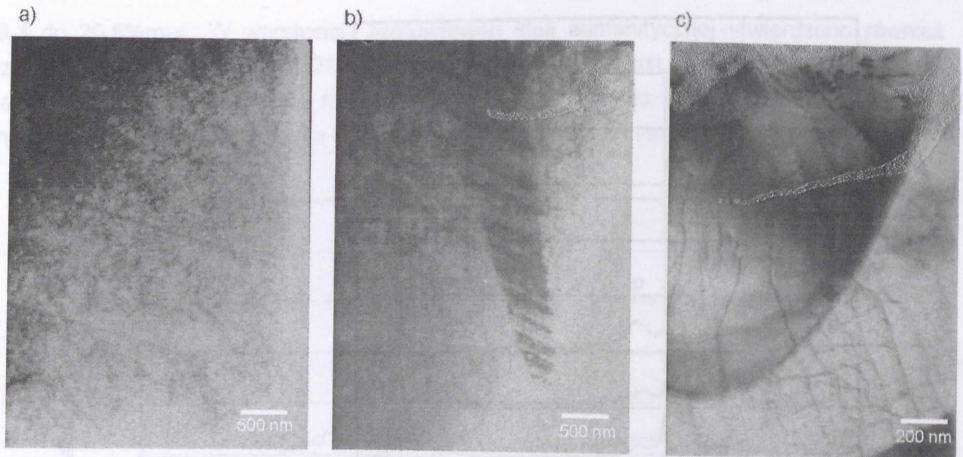
Oddziaływanie plazmy wodorowej podczas rozpylania spowodowało również istotne zmiany mikrostruktury warstwy wierzchniej stali austenitycznej. Stwierdzono dużą gęstość dyslokacji oraz bliźniaków w porównaniu z materiałem niepoddanym rozpylaniu (rys. 5.31), wskazującą na odkształcenie plastyczne warstwy wierzchniej. Obserwacja ta pokrywa się z odnotowanym w literaturze podpowierzchniowym wzrostem gęstości dyslokacji w wyniku oddziaływania plazmy [5]. W warstwie wierzchniej zaobserwowano również znaczną ilość wydzielań ferrytu (rys. 5.31c). Potwierdza to wyniki badań dyfrakcyjnych (rys. 5.29).



Rys. 5.29. Dyfraktogramy warstwy powierzchniowej stali austenitycznej rozpylanej wodorem dla gęstości mocy wyładowania jarzeniowego: 1 — 2 W/cm^2 ($T_R \approx 250^\circ\text{C}$), 2 — 4 W/cm^2 ($T_R \approx 340^\circ\text{C}$), 3 — 6 W/cm^2 ($T_R \approx 450^\circ\text{C}$), GXRd, $K\alpha\text{Cu}$, $\nu = 3^\circ$



Rys. 5.30. Zawartość tlenu i wodoru w warstwie stali austenitycznej po rozpylaniu a) tlen, b) wodór; gęstość mocy wyładowania jarzeniowego: 1 — 2 W/cm^2 , 2 — 4 W/cm^2 , 3 — 6 W/cm^2 , SIMS

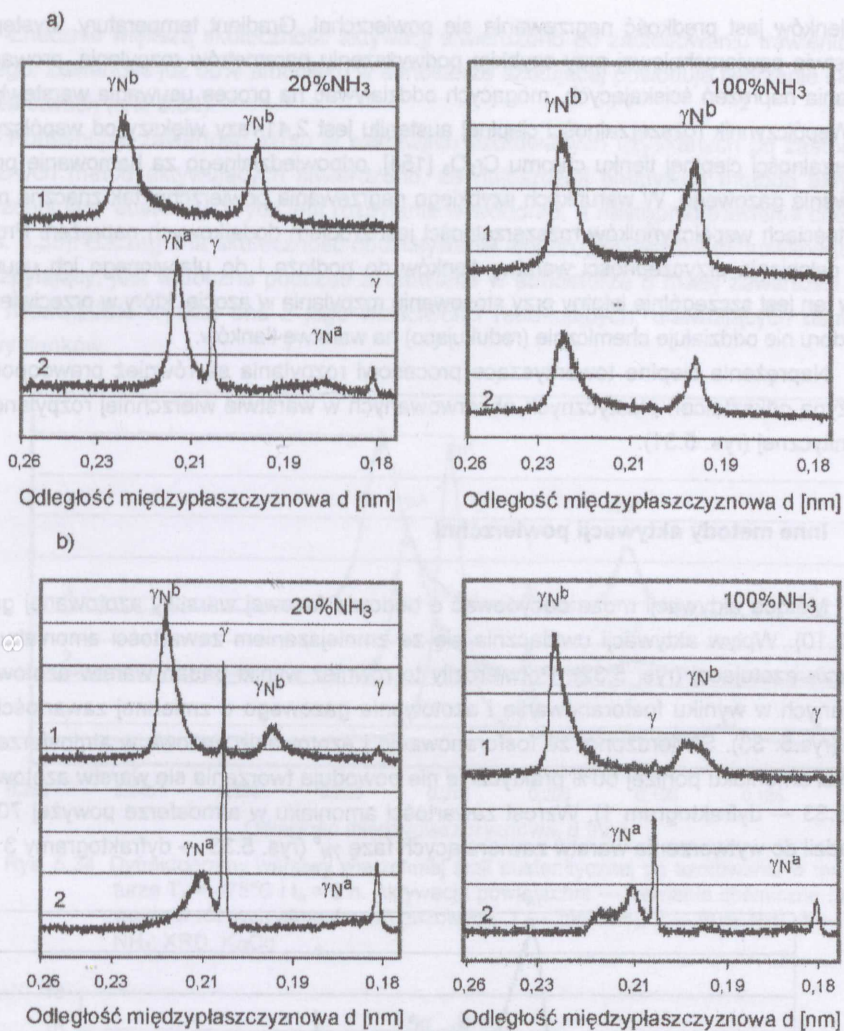


Rys. 5.31. Mikrostruktura warstwy wierzchniej stali austenitycznej rozpylanej wodorem: a) obszar o dużej gęstości dyslokacji, b) bliźniak odkształcenia, c) obszar o dużej gęstości dyslokacji z wydzieleniem ferrytu; TEM

Nagrzewanie powierzchni w procesie rozpylania

W procesie rozpylania rodzaj gazu oraz temperatura, do jakiej nagrzewa się powierzchnia stali austenitycznej są czynnikami decydującymi o mikrostrukturze i budowie fazowej warstw azotowanych gazowo. Jak wynika z analizy stanu zagadnienia oraz badań własnych, o efektywności procesu rozpylania może również decydować prędkość podwyższania temperatury warstwy powierzchniowej stali austenitycznej podczas obróbki jonowej. Dla oceny wpływu tego parametru przeprowadzono eksperyment pozwalający na zróżnicowanie prędkości nagrzewania powierzchni podczas rozpylania (rys. 4.6).

Badania za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdzają istotne różnice w budowie fazowej warstw azotowanych gazowo w zależności od szybkości nagrzewania warstwy wierzchniej podczas rozpylania. Szybki wzrost temperatury warstwy podczas rozpylania (rys. 4.6 — cykl 1) przyczynił się do poprawy efektywności tego procesu (rys. 5.32 — dyfraktogram 1). Wpływ ten był szczególnie widoczny, gdy stosowano azot jako gaz rozpylający (rys. 5.32b). Stopniowy wzrost temperatury warstwy podczas rozpylania powoduje, że warstwy azotowane gazowo są bardzo cienkie i w większości złożone z niemagnetycznej fazy γ_N^a . Odnotowano mniejszą wrażliwość efektywności rozpylania w wodorze na szybkość grzania warstwy wierzchniej. Niemniej jednak wpływ prędkości nagrzewania ujawnił się podczas azotowania w atmosferze o mniejszej zawartości amoniaku (rys. 5.32b — 20% NH_3). Otrzymano warstwę zbudowaną z fazy γ_N^b o znacznie mniejszej zawartości azotu w porównaniu z warstwą uzyskaną po rozpylaniu z szybkim nagrzewaniem powierzchni.



Rys. 5.32. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali austenitycznej rozpylanych wg różnych cykli i z użyciem różnych gazów. 1 i 2 — cykl rozpylania wg rys. 4.6: a) dla rozpylania w wodorze, b) dla rozpylania w azocie, XRD, K α Co

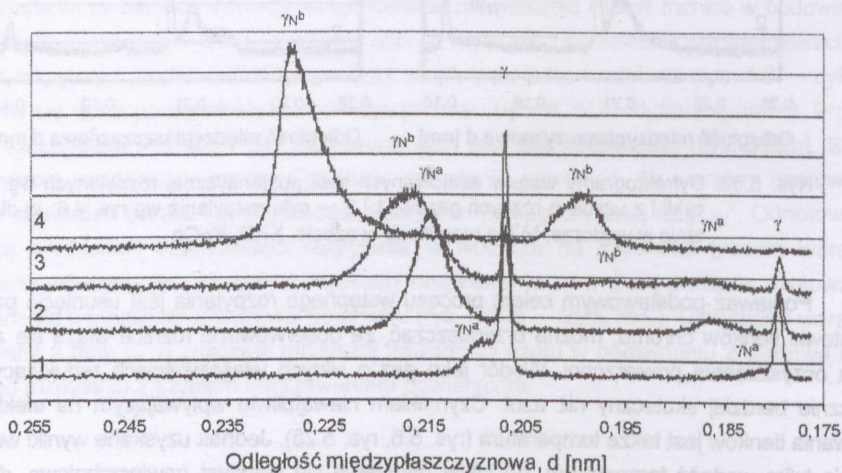
Ponieważ podstawowym celem procesu wstępnego rozpylania jest usunięcie pasywnej warstewki tlenków chromu, można przypuszczać, że obserwowane różnice wiążą się ze stopniem oczyszczenia powierzchni. Wodór jako gaz o silnych właściwościach redukujących jest znacznie bardziej skuteczny niż azot. Czynnikiem niewątpliwie wpływającym na efektywność usuwania tlenków jest także temperatura (rys. 5.6, rys. 5.25). Jednak uzyskane wyniki wskazują, że nie tylko wartość temperatury, do jakiej nagrzewa się warstwa powierzchniowa, decyduje o stopniu oczyszczenia. Końcowe wartości napięcia i natężenia podczas rozpylania oraz temperatura, do jakiej nagrzewa się powierzchnia, były jednakowe w obu stosowanych cyklach rozpylania (rys. 4.6). Stąd można wnioskować, że istotnym czynnikiem decydującym o usunięciu war-

stwy tlenków jest prędkość nagrzewania się powierzchni. Gradient temperatury, występujący w warstwie powierzchniowej przy szybkim podwyższeniu parametrów rozpylania, prowadzi do powstania naprężeń ściskających, mogących oddziaływać na proces usuwania warstewki tlenków. Współczynnik rozszerzalności cieplnej austenitu jest 2,41-razy większy od współczynnika rozszerzalności cieplnej tlenku chromu Cr_2O_3 [154], odpowiedzialnego za hamowanie procesu azotowania gazowego. W warunkach szybkiego nagrzewania powierzchni tak znaczna różnica w wartościach współczynników rozszerzalności jest źródłem dodatkowych naprężeń. Prowadzi to do osłabienia przyczepności warstwy tlenków do podłoża i do ułatwionego ich usuwania. Wpływ ten jest szczególnie istotny przy stosowaniu rozpylania w azocie, który w przeciwieństwie do wodoru nie oddziałuje chemicznie (redukująco) na warstwę tlenków.

Naprężenia cieplne towarzyszące procesowi rozpylania są również prawdopodobną przyczyną odkształceń plastycznych obserwowanych w warstwie wierzchniej rozpylanej stali austenitycznej (rys. 5.31).

5.1.2. Inne metody aktywacji powierzchni

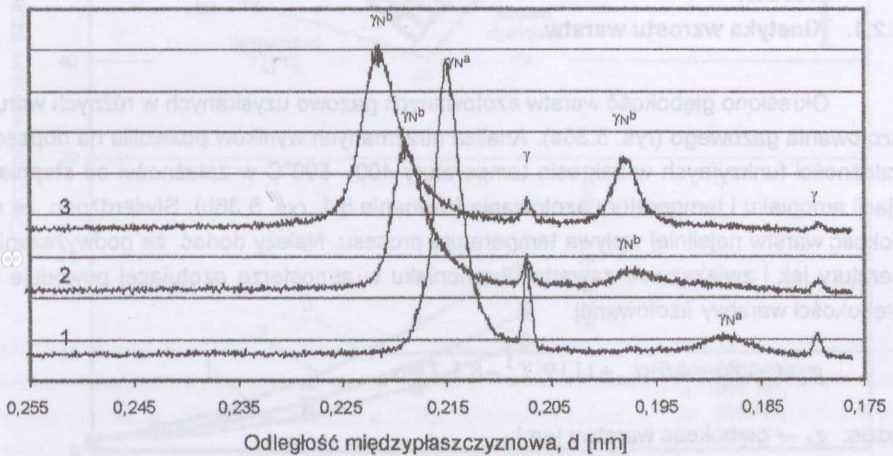
Metoda aktywacji może decydować o budowie fazowej warstwy azotowanej gazowo (rys. 2.10). Wpływ aktywacji uwidacznia się ze zmniejszaniem zawartości amoniaku w atmosferze azotującej (rys. 5.32). Potwierdziły to również wyniki badań warstw azotowanych uzyskanych w wyniku fosforanowania i azotowania gazowego o zmiennej zawartości amoniaku (rys. 5.33). Stwierdzono, że fosforanowanie i azotowanie gazowe w atmosferze o zawartości amoniaku poniżej 50% praktycznie nie powoduje tworzenia się warstw azotowanych (rys. 5.33 — dyfraktogram 1). Wzrost zawartości amoniaku w atmosferze powyżej 70% doprowadził do wytworzenia warstw zawierających fazę γ_N^b (rys. 5.33 — dyfraktogramy 3 i 4).



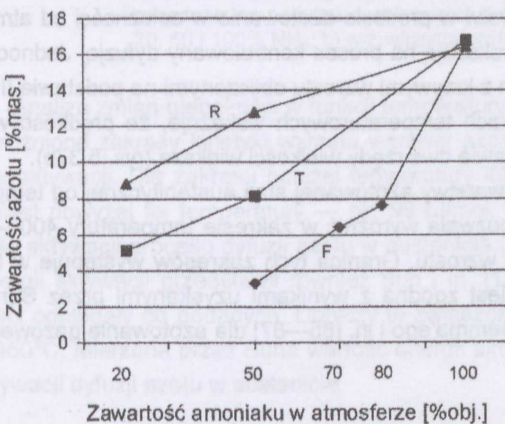
Rys. 5.33. Dyfraktogramy warstw powierzchniowych stali austenitycznej po fosforanowaniu i azotowaniu gazowym w temperaturze $T_A = 475^\circ C$ i $t_A = 2$ h w różnych atmosferach azotujących: 1 — 50% NH_3 , 2 — 70% NH_3 , 3 — 80% NH_3 , 4 — 100% NH_3 ; XRD, $K\alpha Co$

Znacznie większą skuteczność aktywacji stwierdzono po zastosowaniu trawienia chemicznego. Zawartość już 50% amoniaku w atmosferze azotującej powoduje tworzenie się fazy γ_N^b w warstwach (rys. 5.34).

Porównując zawartość azotu w warstwach azotowanych uzyskanych po zastosowaniu różnych metod aktywujących stwierdzono, że najbardziej efektywną metodą aktywacji powierzchni stali austenitycznych jest rozpylanie w wodorze, a następnie trawienie chemiczne (rys. 5.35). Szczególna skuteczność oddziaływania wodoru, zwłaszcza stosowanego jako gaz rozpylający, jest widoczna podczas azotowania w atmosferze o małej zawartości amoniaku. Niewątpliwie wynika ona z jego właściwości redukujących, ułatwiających usuwanie warstwy tlenków.



Rys. 5.34. Dyfraktogramy warstwy wierzchniej stali austenitycznej po azotowaniu w temperaturze $T_A = 475^\circ\text{C}$ i $t_A = 2$ h. Aktywacja powierzchni — trawienie chemiczne i azotowanie w różnych atmosferach gazowych: 1 — 20% NH₃, 2 — 50% NH₃, 3 — 100% NH₃; XRD, K α Co



Rys. 5.35. Zawartość azotu w warstwach azotowanych stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania i sposobu aktywacji powierzchni: F — fosforanowanie, T — trawienie chemiczne, R — rozpylanie w wodorze; $T_A = 475^\circ\text{C}$ $t_A = 2$ h

Aktywacja powierzchni przez fosforowanie polega nie tyle na usunięciu warstwy tlenków, co na ich zastąpieniu przez aktywną warstwę konwersyjną. Można więc założyć, że stan aktywacji jest jednorodny na całej powierzchni, niezależnie od orientacji krystalograficznej ziaren w warstwie wierzchniej. Dostęp do powierzchni jest jednak utrudniony ze względu na obecność warstwy fosforowanej. Tłumaczy to konieczność stosowania dużych wartości potencjału azotującego w celu wytworzenia w warstwach fazy γ_N^b o znacznej zawartości azotu. Tylko w ten sposób zapewnia się niezbędne stężenie azotu przy powierzchni.

5.2. Wpływ azotowania gazowego na mikrostrukturę i wzrost głębokości warstw

5.2.1. Kinetyka wzrostu warstw

Określono głębokość warstw azotowanych gazowo uzyskanych w różnych warunkach azotowania gazowego (rys. 5.36a). Analiza otrzymanych wyników pozwoliła na dopasowanie zależności funkcyjnych w zakresie temperatury 400—500°C w zależności od stopnia dysocjacji amoniaku i temperatury azotowania (równanie 5.1, rys. 5.36b). Stwierdzono, że na głębokość warstw najsilniej wpływa temperatura procesu. Należy dodać, że podwyższanie temperatury jak i zwiększanie zawartości amoniaku w atmosferze azotującej powoduje wzrost głębokości warstwy azotowanej.

$$g_A = -1,86 + 4,6 \cdot \alpha_A + 11,19 \cdot T_A^2 - 8,5 \cdot T_A \cdot \alpha_A \quad (5.1)$$

gdzie: g_A — głębokość warstwy [μm],

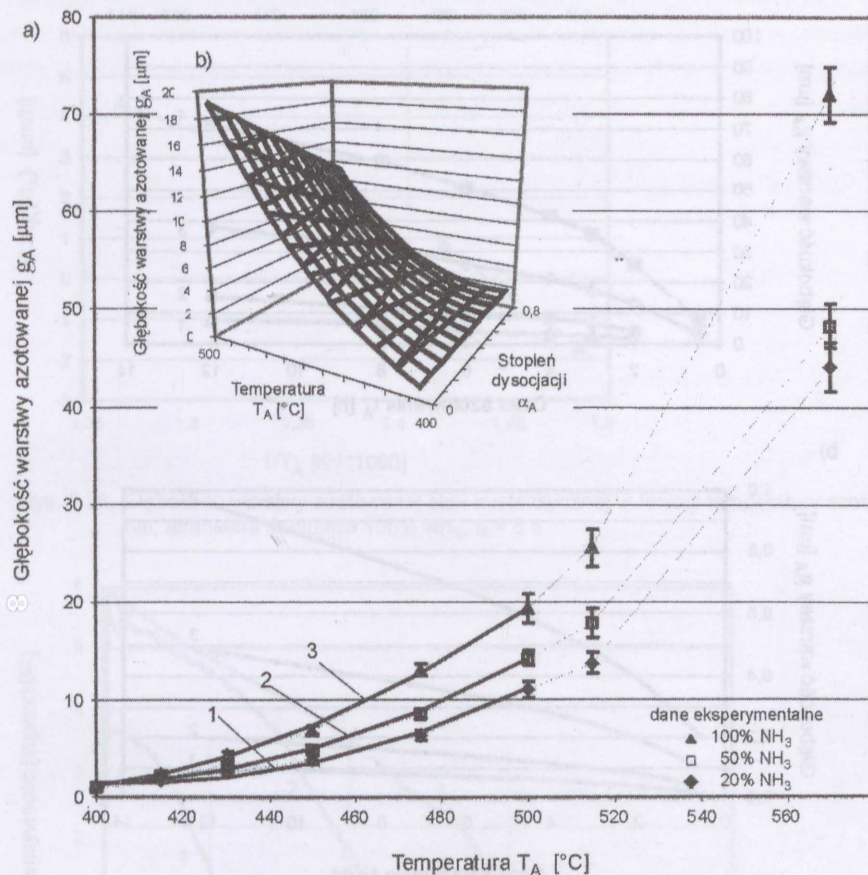
T_A — temperatura [K],

α_A — stopień dysocjacji.

R = 0,998; S = 0,07; F = 554

Krzywe wzrostu głębokości warstw w procesie azotowania w zależności od atmosfery azotującej i temperatury (rys. 5.37a) wskazują na proces kontrolowany dyfuzją. Jednocześnie porównanie krzywych doświadczalnych z krzywymi wzrostu obliczonymi na podstawie II prawa Ficka dla austenitu w danych warunkach temperaturowych wskazuje, że prędkość wzrostu warstw zawierających fazę γ_N^b jest o prawie dwa rzędy wielkości większa (rys. 5.37b).

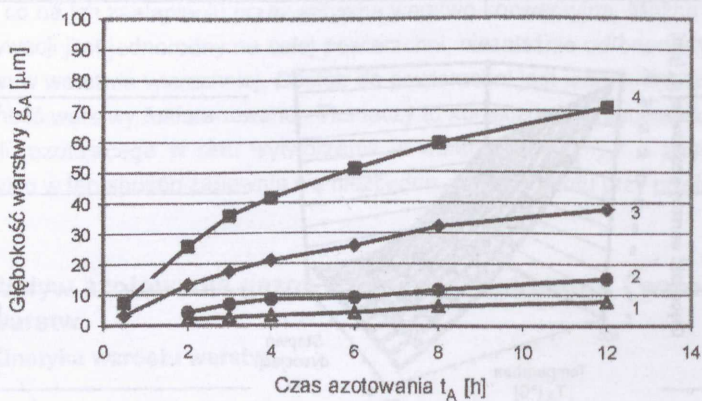
Analiza zależności głębokości warstwy azotowanej stali austenitycznej od temperatury i atmosfery azotującej (rys. 5.36) pozwala wyróżnić w zakresie temperatury 400—500°C przynajmniej dwa zakresy kinetyki jej wzrostu. Granica tych zakresów występuje w temperaturze 430—450°C. Obserwacja ta jest zgodna z wynikami uzyskanymi przez Suna i in. [170] dla azotowania jonowego oraz Gemma'ego i in. [85—87] dla azotowania gazowego.



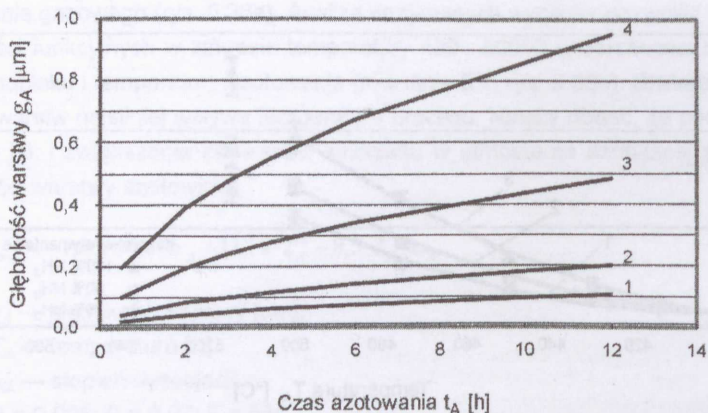
Rys. 5. 36. Głębokość warstw azotowanych stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania gazowego, $t_A = 2$ h: a) dane eksperymentalne, 1, 2 i 3 — krzywe wyznaczone na podstawie zależności 5.1 dla atmosfery zawierającej odpowiednio 20, 50 i 100% NH_3 ; b) wizualizacja graficzna zależności 5.1

Analiza zmian głębokości w funkcji temperatury (rys. 5.38), pozwoliła na stwierdzenie, że wyróżnione zakresy kinetyki wzrostu warstwy azotowanej charakteryzują różne wartości energii aktywacji. Dla zakresu poniżej temperatury 440°C energia wynosiła ok. 148 kJ/mol, natomiast powyżej tej temperatury — ok. 98 kJ/mol. Wartości te są znacznie mniejsze niż wartość aktywacji procesu dyfuzji azotu w austenicie (168 kJ/mol [158,170]). Podobną zmianę energii aktywacji przedstawił również Sun i in. [170], chociaż wyznaczone przez niego wartości odbiegały od podanych. Dotyczy to zwłaszcza wzrostu warstw w temperaturze poniżej 450°C . Mierzona przez Suna wartość energii aktywacji była znacznie większa od energii aktywacji dyfuzji azotu w austenicie.

a)

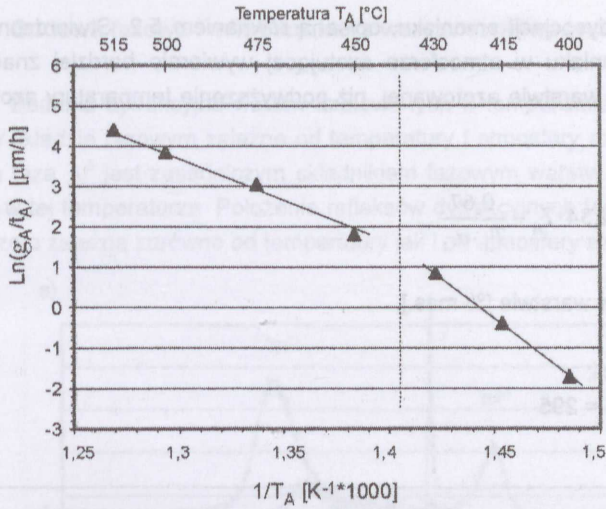


b)

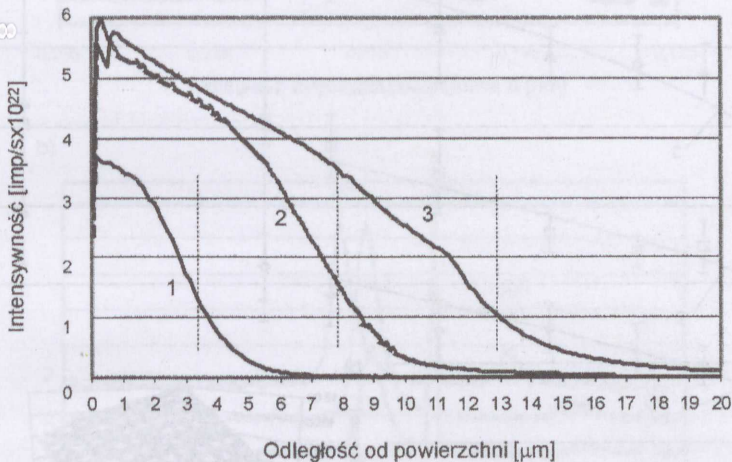


Rys. 5.37. Kinetyka wzrostu warstw azotowanych stali austenitycznej w zależności od temperatury azotowania w atmosferze 100% amoniaku: a) głębokość warstwy ustalona doświadczalnie, b) głębokość warstwy obliczona z II prawa Ficka: 1 — $T_A = 400^\circ\text{C}$, 2 — $T_A = 430^\circ\text{C}$, 3 — $T_A = 475^\circ\text{C}$, 4 — $T_A = 515^\circ\text{C}$

Rozkład zawartości azotu w warstwach azotowanych badano metodą spektrometrii masowej jonów wtórnych SIMS (rys. 5.39). Stwierdzono, że wykazuje on cechy charakterystyczne rozkładów zawartości azotu dla warstw azotowanych jonowo [4, 101, 117, 124, 171, 185, 190, 193]. Na krzywych tych można wyróżnić dwa zakresy. Pierwszy o znacznej zawartości azotu, wykazuje przebieg charakterystyczny dla procesu dyfuzji, w którym współczynnik dyfuzji zależy od stężenia (rys. 2.5 — krzywa 2 i 3). Drugi obszar o znacznie mniejszej zawartości azotu, którego rozkład na przekroju warstwy ma charakter typowy dla procesu dyfuzji, w którym współczynnik dyfuzji nie zależy od stężenia (rys. 2.5 — krzywa 1). Głębokość obszaru pierwszego w badanych warstwach azotowanych odpowiadała głębokości podwarstwy magnetycznej złożonej z fazy γ_N^b , a obszaru drugiego — podwarstwie niemagnetycznej złożonej z fazy γ_N^a .



Rys. 5.38. Głębokość warstwy azotowanej stali austenitycznej w funkcji temperatury azotowania; atmosfera azotująca 100% NH_3 , $t_A = 5$ h



Rys. 5.39. Zmierzony rozkład zawartości azotu w warstwie azotowanej stali austenitycznej dla różnych warunków 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

Przeprowadzona analiza porównawcza rozkładu zawartości azotu w warstwach azotowanych stali austenitycznej, uzyskanych w procesie azotowania gazowego oraz w plazmie [125, 136, 158], pozwala stwierdzić, że transport masy (azotu) i wzrost warstwy związane są integralnie z mechanizmem jej tworzenia, a nie czynnikami technologicznymi (np. oddziaływaniem fizycznym plazmy [137, 178]).

Zawartość maksymalna azotu w warstwach azotowanych zależy od warunków azotowania gazowego: temperatury i składu atmosfery azotującej (rys. 5.40). W zakresie temperatury azotowania 400–500°C wyznaczono zależność funkcyjną tego parametru od tempe-

ratury azotowania i stopnia dysocjacji amoniaku, opisaną równaniem 5.2. Stwierdzono, że zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze azotującej wywierało bardziej znaczący wpływ na zawartość azotu w warstwie azotowanej, niż podwyższenie temperatury azotowania (rys. 5.4b).

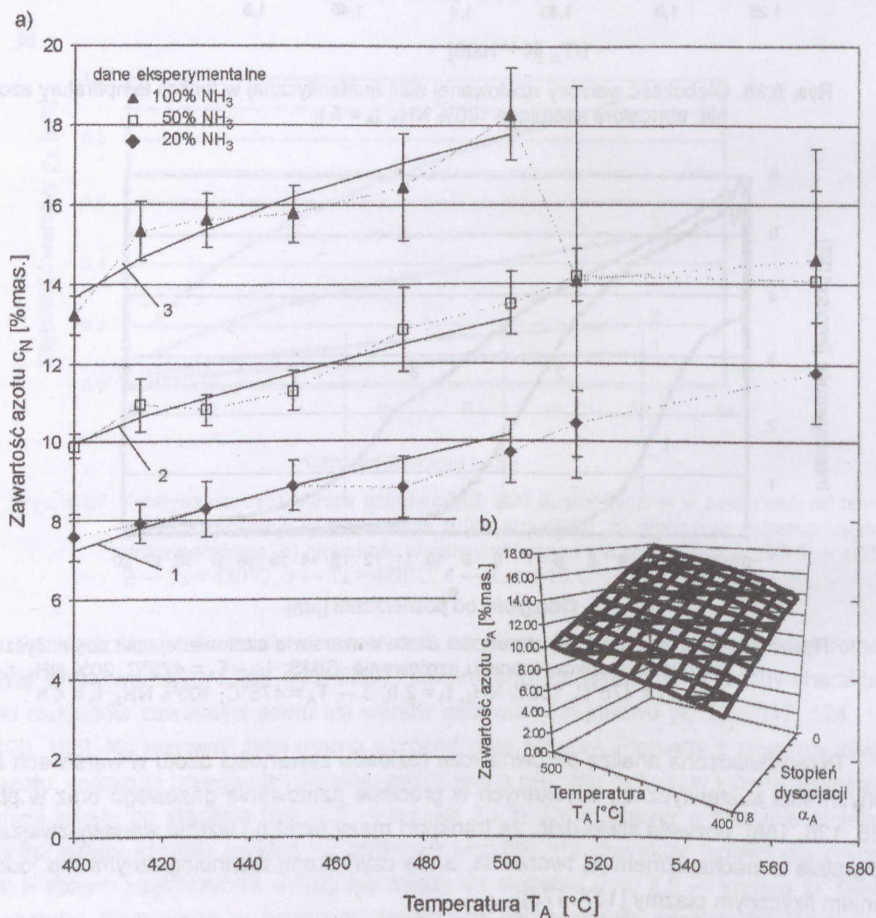
$$c_N = 19,3 - 8,22 \cdot \alpha_A + 2,34 \cdot T_A - \frac{0,67}{T_A \cdot \alpha_A} \quad (5.2)$$

gdzie: c_N — stężenie azotu w warstwie [% mas.],

T_A — temperatura [K],

α_A — stopień dysocjacji;

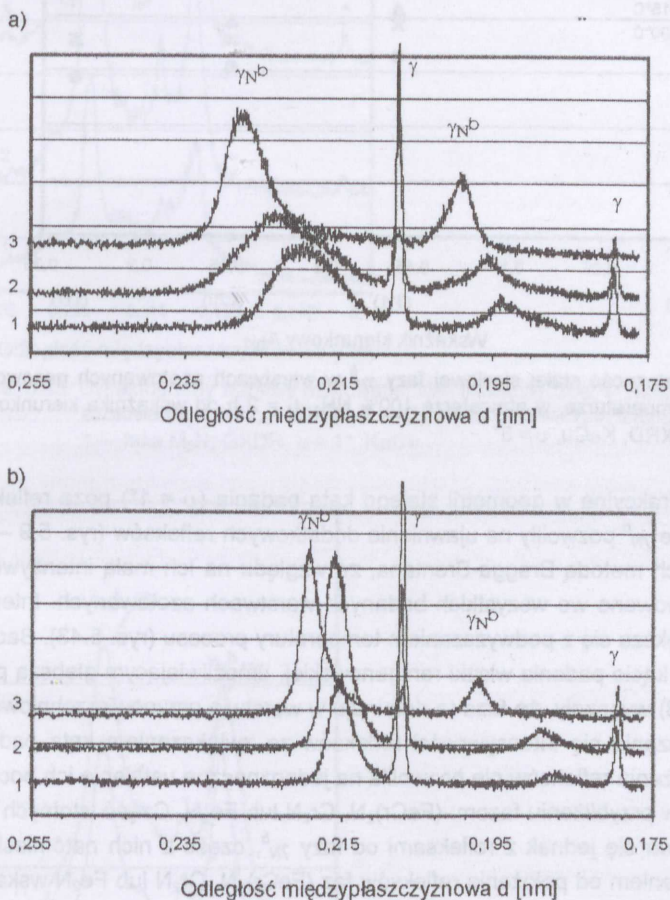
$R = 0,992$; $S = 0,46$; $F = 295$



Rys. 5. 40. Zawartość azotu w warstwach azotowanych stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania gazowego, $t_A = 2$ h: a) dane eksperymentalne, 1, 2 i 3 — krzywe wyznaczone na podstawie równania 5.2 dla atmosfery zawierającej odpowiednio 20, 50 i 100% NH_3 ; b) wizualizacja graficzna równania 5.2

5.2.2. Budowa fazowa i mikrostruktura warstw azotowanych gazowo

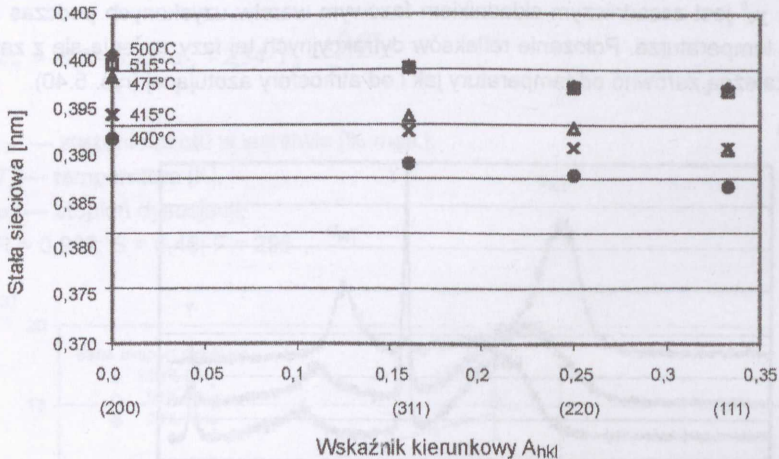
Badania dyfrakcyjne warstw azotowanych w temperaturze $T_A < 500^\circ\text{C}$ wykazały różnice w składzie fazowym zależne od temperatury i atmosfery azotującej (rys. 5.41). Magnetyczna faza γ_N^b jest zasadniczym składnikiem fazowym warstw uzyskanych podczas azotowania w tej temperaturze. Położenie refleksów dyfrakcyjnych tej fazy zmienia się z zawartością azotu zależną zarówno od temperatury jak i od atmosfery azotującej (rys. 5.40).



Rys. 5.41. Dyfraktogramy warstwy wierzchniej stali austenicznej po azotowaniu gazowym w temperaturze: 1 — 400°C , 2 — 415°C , 3 — 475°C ; a) 100% NH_3 , b) 20% NH_3 ; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$

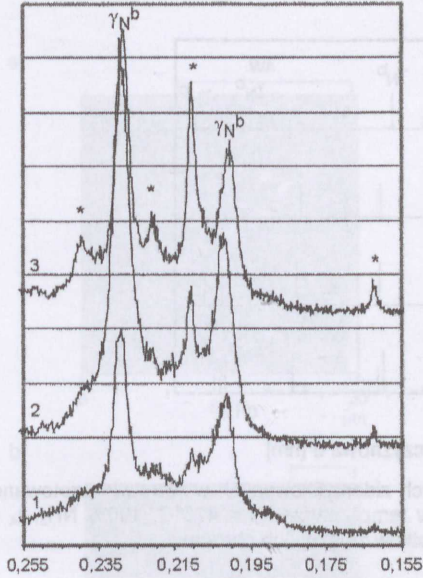
Dla badanych warstw azotowanych obserwowano różnice w wielkości stałych sieciowych obliczonych na podstawie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od różnych płaszczyzn krystalicznych. Stwierdzono zależność stałej sieciowej od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} opisanego równaniem 2.3 (rys. 5.42). Zależność ta jest podkreślana w wielu pracach [92, 124, 128, 147]. Jest ona łączona z właściwościami mechanicznymi fazy γ_N^b o strukturze re-

gularnej i sieci płasko-centrowanej. Dla tego typu struktury krystalicznej wartość modułu Younga jest również funkcją wskaźnika kierunkowego A_{hkl} [139]. Dotychczas nie podano jednak podstaw wyjaśnienia tej zależności.



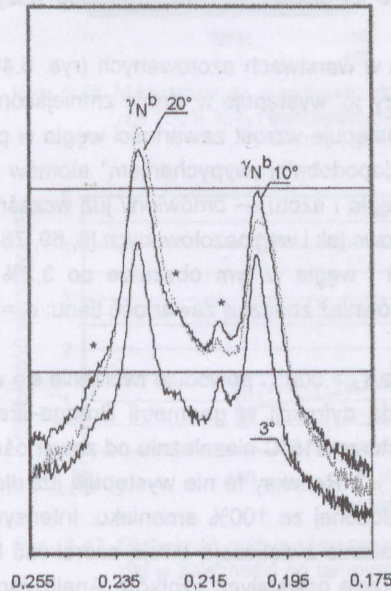
Rys. 5.42. Zależność stałej sieciowej fazy γ_N^b w warstwach azotowanych gazowo w różnej temperaturze, w atmosferze 100% NH_3 , $t_A = 2$ h od wskaźnika kierunkowego A_{hkl} ; GXR, $K\alpha Cu$, $\nu = 3^\circ$

Badania dyfrakcyjne w geometrii stałego kąta padania ($\nu = 1^\circ$) poza refleksami odpowiadającymi fazie γ_N^b pozwoliły na ujawnienie dodatkowych refleksów (rys. 5.9 — gwiazdka) niewykrywalnych metodą Bragga-Brentana, ze względu na ich małą intensywność. Refleksy takie obserwowano we wszystkich badanych warstwach azotowanych. Intensywność tych refleksów zwiększa się z podwyższaniem temperatury procesu (rys. 5.43). Badania przy zwiększającym się kącie padania wiązki rentgenowskiej, umożliwiającym głębszą penetrację w warstwę (rys. 4.8) wykazały, że faza ta dominuje w warstwie przypowierzchniowej. Świadczy o tym zmniejszanie się intensywności refleksów ze zwiększaniem kąta padania (rys. 5.44). Analiza położenia refleksów nie pozwoliła na jednoznaczne ustalenie ich pochodzenia. Odpowiadały one w przybliżeniu fazom: $(FeCr)_2N$, Cr_2N lub Fe_2N . Część istotnych refleksów dla tych faz pokrywa się jednak z refleksami od fazy γ_N^b , część z nich natomiast różni się nieco swoim położeniem od położenia refleksów faz $(FeCr)_2N$, Cr_2N lub Fe_2N wskazanych w kartotekach (rys. 5.45). Uwzględniając warunki tworzenia się warstwy azotowanej — niskotemperaturowe azotowanie — niewątpliwie dyfuzja pierwiastków substytucyjnych jest bardzo ograniczona. Jest więc prawdopodobne tworzenie się faz azotkowych typu M_2N (M – pierwiastki tworzące roztwór stały: Fe, Ni i Cr). Obecność tego typu faz w warstwach azotowanych stali austenitycznej często dokumentowana jest w literaturze [3, 67, 71, 109]. Czynniki dodatkowymi, wpływającymi na niedopasowanie refleksów dyfrakcyjnych może być silne zdefektowanie struktury i duże naprężenia własne w warstwach.



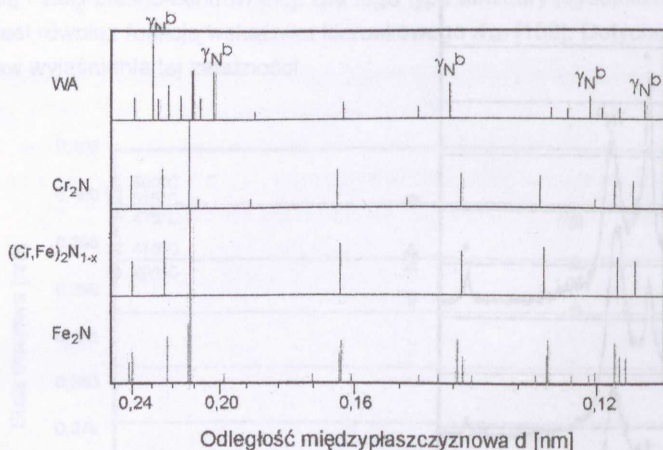
Odległość międzypłaszczyznowa d [nm]

Rys. 5.43. Dyfraktogramy warstwy azotowanej stali austenitycznej w zależności od temperatury azotowania: 1 — $T_A = 400^\circ\text{C}$, 2 — $T_A = 475^\circ\text{C}$, 3 — $T_A = 515^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2 \text{ h}$, * — faza M_2N ; GXDR, $\nu = 1^\circ$, $\text{K}\alpha\text{Cu}$



Odległość międzypłaszczyznowa d [nm]

Rys. 5.44. Dyfraktogramy z różnych głębokości warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu w temperaturze $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2 \text{ h}$; * — faza M_2N ; GXRD, $\nu = 3^\circ, 10^\circ, 20^\circ$, $\text{K}\alpha\text{Cu}$

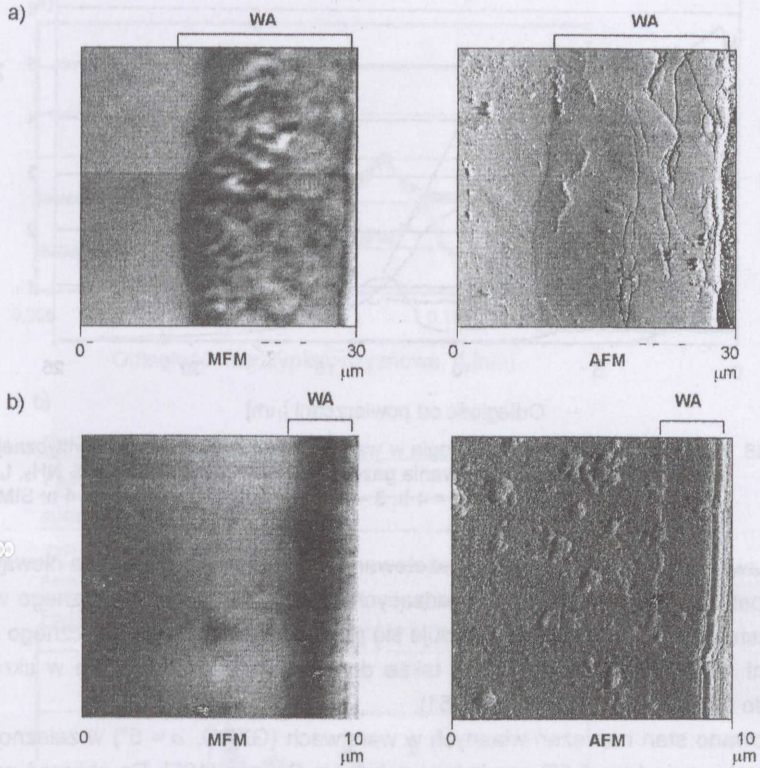


Rys. 5.45. Położenie refleksów dyfrakcyjnych zidentyfikowanych w warstwie azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu w temperaturze $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h, wraz z danymi z kartotek dla azotków żelaza i/lub chromu

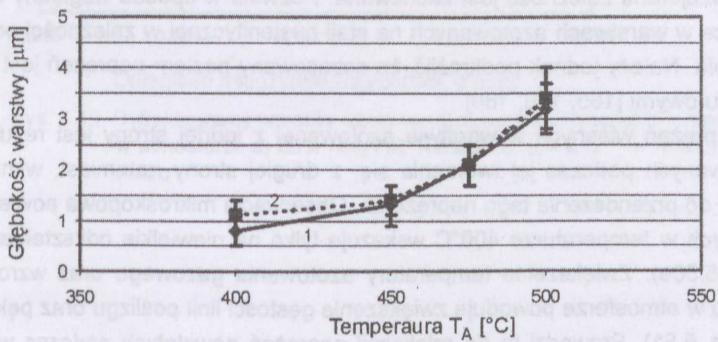
Badania z użyciem mikroskopu sił magnetycznych potwierdziły typowy obraz warstw azotowanych zawierających fazę γ_N (rys. 5.46). W warstwach zawsze występuje podwarstwa magnetyczna złożona z fazy γ_N^b o głębokości zależnej od warunków procesu azotowania. Między tą podwarstwą magnetyczną i niemagnetycznym podłożem austenitycznym obserwuje się ciekłą podwarstwę niemagnetyczną. Na jej głębokość wpływa przede wszystkim temperatura procesu (rys. 5.47).

Analiza rozkładu zawartości azotu i węgla w warstwach azotowanych (rys. 5.48) pozwoliła stwierdzić, że obszar niemagnetycznej fazy γ_N^a występuje w strefie zmniejszonej zawartości azotu. Jednocześnie w tym obszarze następuje wzrost zawartości węgla w porównaniu z osnową. Spowodowany jest on najprawdopodobniej „wypychaniem” atomów węgla z obszaru tworzącej się warstwy. Taki rozkład węgla i azotu — omówiony już wcześniej — jest charakterystyczny dla warstw azotowanych jonowo jak i węgloazotowanych [8, 69, 76, 179]. Uzyskano maksymalne łączne zawartości azotu i węgla w tym obszarze do 3,2% mas. W warstwach azotowanych gazowo stwierdzono również znaczną zawartość tlenu: $c_o = 1,8$ —2,4% mas.

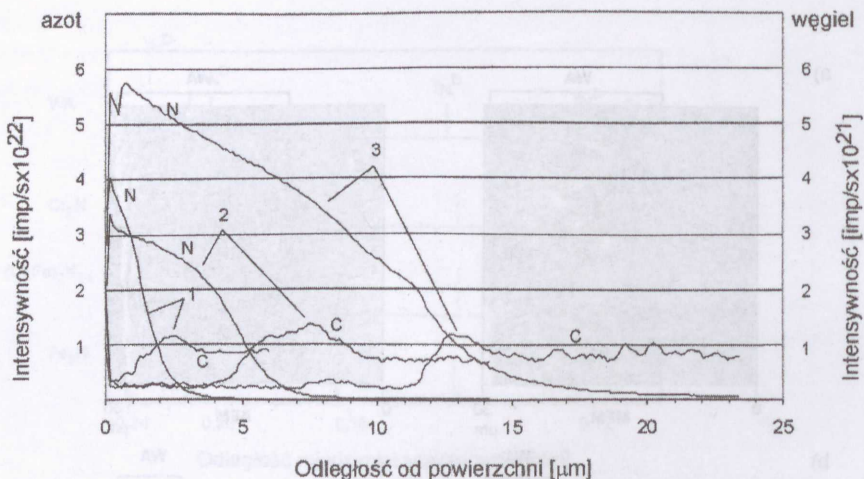
Temperatura procesu azotowania gazowego $T_A > 500^\circ\text{C}$ powoduje tworzenie się w warstwie dużej liczby azotków, wykrywanych metodą dyfrakcji w geometrii Bragga-Brentana (rys. 5.49). W warstwach azotowanych w temperaturze 515°C niezależnie od zawartości NH_3 w atmosferze ciągle wyraźne są refleksy od fazy γ_N^b . Refleksy te nie występują już dla temperatury procesu 570°C i atmosfery azotującej złożonej ze 100% amoniaku. Intensywność wszystkich refleksów zmniejsza się. Ponadto znacznie zwiększają swoją szerokość łącząc się ze sobą. Uniemożliwia to wiarygodną identyfikację powstałych azotków. Analizując położenie refleksów azotków charakterystycznych dla tego typu warstw azotowanych stali austenitycznej (rys. 5.49b) można przypuszczać, że w warstwach pojawiły się azotki typu Fe_3N , Fe_4N oraz CrN . Niezidentyfikowane refleksy mogą pochodzić np. od fazy γ_N^b .



Rys. 5.46. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu w atmosferze 100% NH_3 i temperaturze: a) $T_A = 500^\circ\text{C}$ i b) $T_A = 400^\circ\text{C}$; MFM i AFM



Rys. 5.47. Głębokość podwarstwy niemagnetycznej w warstwie azotowanej stali austenitycznej w zależności od temperatury procesu azotowania i zawartości NH_3 w atmosferze gazowej: 1 — 20% NH_3 i 2 — 100% NH_3

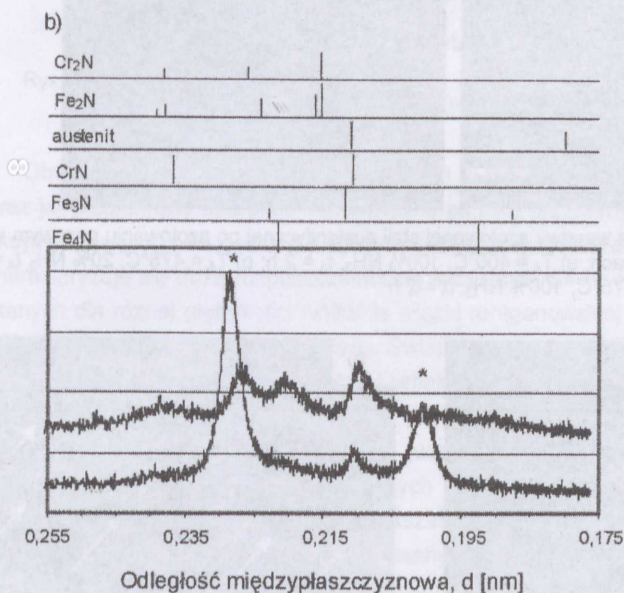
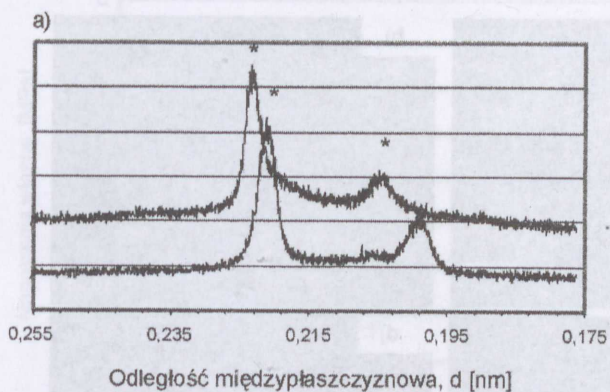


Rys. 5.48. Rozkład zawartości azotu i węgla w warstwie azotowanej stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania gazowego: 1 — $T_A = 400^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 5$ h, 2 — $T_A = 475^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 4$ h, 3 — $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 4$ h; SIMS

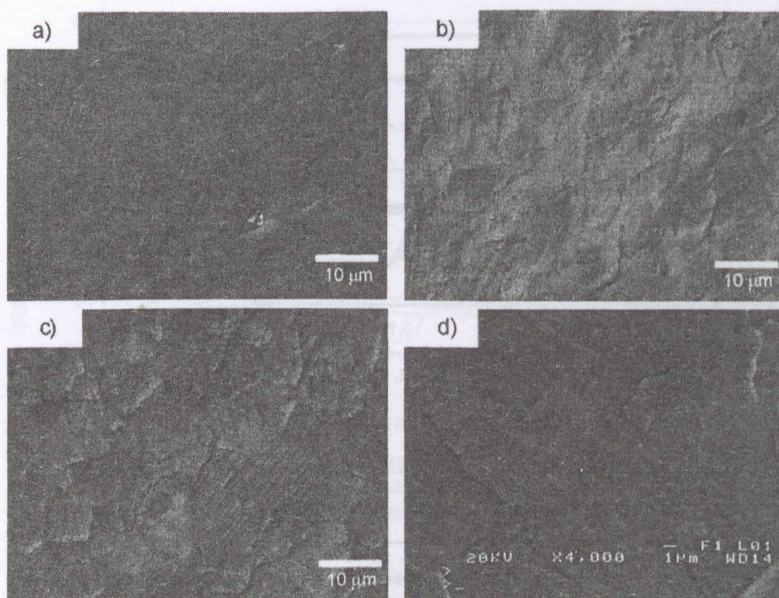
Duża zawartość azotu w warstwach azotowanych stali austenitycznej ma niewątpliwie wpływ na wzrost naprężeń własnych, prowadzących do odkształcenia plastycznego w warstwie. Ze wzrostem zawartości azotu obserwuje się powstawanie charakterystycznego reliefu na powierzchni (rys. 5.50). Prowadzą one także do powstawania pęknięć, a w skrajnych przypadkach do odpadania warstwy (rys. 5.51).

Oszacowano stan naprężeń własnych w warstwach (GXRD, $\nu = 5^\circ$) w zależności od temperatury azotowania (rys. 5.52) przyjmując założenie Reussa [166]. Do obliczeń przyjęto wartość modułu sprężystości austenitu (wartość ta dla fazy γ_N^b nie jest znana). Otrzymane wyniki więc w sposób przybliżony oddają poziom naprężeń w warstwach azotowanych. Niemniej jednak ich wzajemna zależność jest zachowana. Pozwala w sposób względny ocenić zmiany zachodzące w warstwach azotowanych na stali austenitycznej w zależności od temperatury azotowania. Należy jednak podkreślić, że oszacowany poziom naprężeń jest zgodny z danymi literaturowymi [165, 180, 189].

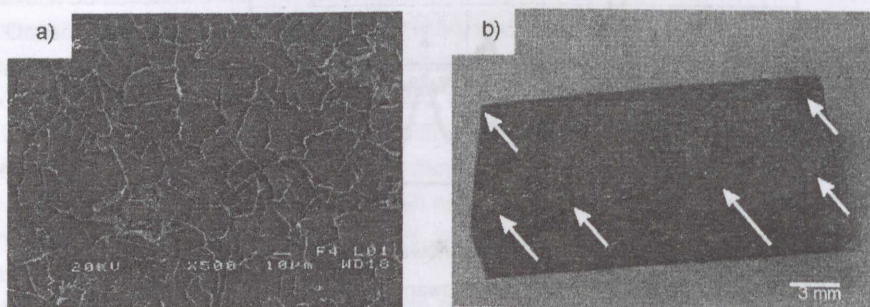
Poziom naprężeń własnych w warstwie azotowanej z jednej strony jest rezultatem naprężeń generowanych podczas jej tworzenia się, z drugiej strony natomiast, wynika ze zdolności warstwy do przenoszenia tego naprężenia. Obserwacja mikroskopowa powierzchni warstw azotowanych w temperaturze 400°C wskazuje tylko na niewielkie odkształcenia na powierzchni (rys. 5.50a). Zwiększenie temperatury azotowania gazowego oraz wzrost zawartości amoniaku w atmosferze powoduje zwiększenie gęstości linii poślizgu oraz pęknięcia (rys. 5.50c i d, rys. 5.51). Prowadzi to do relaksacji naprężeń powstałych podczas wzrostu warstwy i w efekcie do zmniejszenia poziomu naprężeń własnych (rys. 5.52).



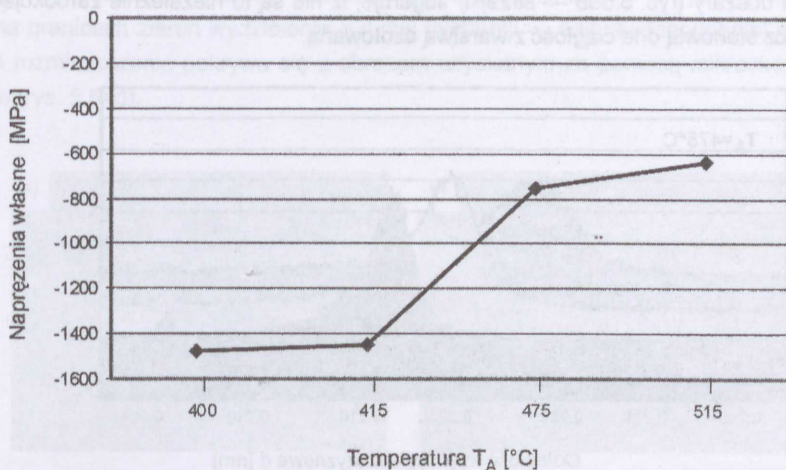
Rys. 5.49. Dyfraktogramy warstwy azotowanej stali austenitycznej w temperaturze $T_A > 500^\circ\text{C}$ w atmosferze a) 20% NH_3 i b) 100% NH_3 ; $t_A = 2 \text{ h}$, * — refleksy od fazy γ'_N ; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$



Rys. 5.50. Powierzchnia warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu gazowym w różnych warunkach: a) $T_A = 400^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h; b) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 2$ h; c) i d) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h



Rys. 5.51. Powierzchnia warstw 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 — widoczne obszary po odpadnięciu warstwy

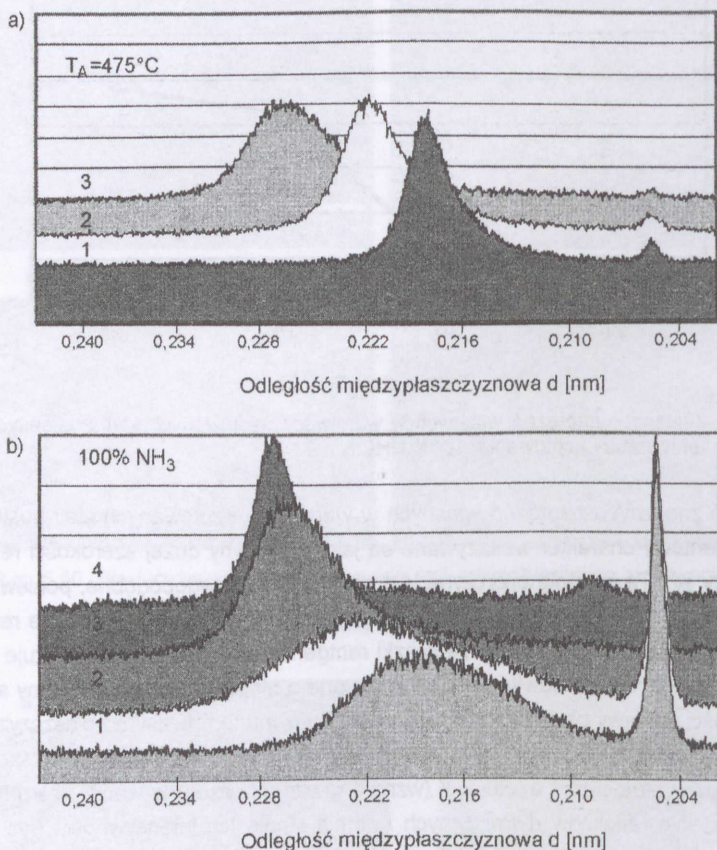


Rys. 5.52. Zależność naprężeń własnych w warstwach azotowanych stali austenitycznej od temperatury azotowania, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h

Obecność znacznych naprężeń własnych w warstwach azotowanych stali austenitycznej oraz jej gradientowy charakter wskazywane są jako przyczyny dużej szerokości refleksów dyfrakcyjnych fazy γ_N^b . Ta ostatnia przyczyna jest szczególnie prawdopodobna, ponieważ faza γ_N^b charakteryzuje się dużą rozpuszczalnością azotu (rys. 5.40). Jednak porównanie refleksów uzyskanych dla różnej głębokości wnikania wiązki rentgenowskiej (rys. 5.44) wskazuje na niewielkie zmiany ich szerokości połówkowej. Świadczą one o niedużym wpływie zmiany stężenia azotu na głębokości warstwy na szerokość refleksów. Porównano refleksy od płaszczyzn {111} warstw uzyskanych dla różnych warunków procesu azotowania (rys. 5.53). Zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze azotującej (wzrost zawartości azotu w warstwie azotowanej) powoduje poszerzenie refleksów dyfrakcyjnych i zmniejszenie ich intensywności (rys. 5.53a). Odwrotną zależność obserwuje się ze zwiększaniem temperatury azotowania (rys. 5.53b). Potwierdzać to może istotny wpływ naprężeń własnych warstwy na szerokość refleksów fazy γ_N^b .

Oprócz wymienionych dwóch czynników mających wpływ na szerokość refleksów należy uwzględnić również rozmiary krystalitów. Warstwy azotowane w temperaturze 475 i 515°C w atmosferze 100% NH_3 (rys. 5.54) mają drobnoziarnistą mikrostrukturę o rozmiarach ziaren ok. 200 nm. W warstwie azotowanej w temperaturze 515°C dodatkowo występują większe wydzielienia najprawdopodobniej azotkowe. Badania przełomów warstw azotowanych w niższej temperaturze nie pozwoliły stwierdzić obecności tego typu mikrostrukury. Jednak szerokość refleksów dyfrakcyjnych dla tych warstw wskazuje, że z obniżaniem temperatury można uzyskiwać ich bardziej drobnoziarnistą mikrostrukturę. Potwierdziły to badania powierzchni warstw azotowanych w temperaturze 400°C wykonane za pomocą mikroskopu sił atomowych (rys. 5.55). Stwierdzono obecność na powierzchni globularnych wydzieleni o rozmiarach ok. 100 nm, tworzących rodzaj reliefu (rys. 5.55a). W obrębie tych wydzieleni wyróżnić można jeszcze mniejsze (rys. 5.55b). Mają one charakter ultra drobnych wydzieleni o rozmiarach rzędu od kilku do kilkunastu nanometrów. Jednocześnie obecność linii przebiegających w sposób niezakłócony przez

wszystkie te obszary (rys. 5.55b — strzałki) sugeruje, iż nie są to niezależnie zarodkujące wydzielenia, lecz stanowią one ciągłość z warstwą azotowaną.

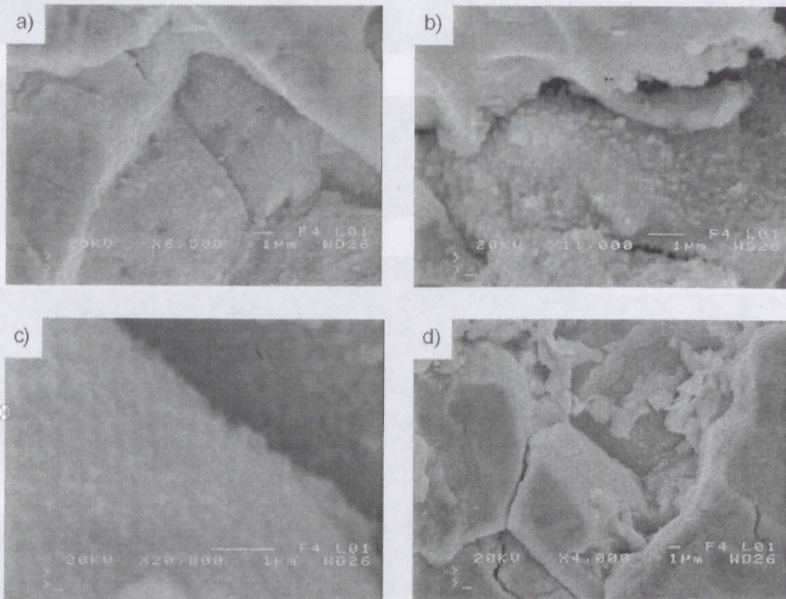


Rys. 5.53. Fragmenty dyfraktogramów warstw azotowanych stali austenitycznej — szerokość refleksów dyfrakcyjnych od płaszczyzn {111} w zależności od warunków azotowania: a) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 1 — 20% NH_3 , 2 — 50% NH_3 , 3 — 100% NH_3 ; b) 100% NH_3 : 1 — $T_A = 400^\circ\text{C}$, 2 — $T_A = 415^\circ\text{C}$, 3 — $T_A = 475^\circ\text{C}$, 4 — $T_A = 515^\circ\text{C}$; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$

Obliczenia rozmiarów krystalitów badanych warstw prowadzone na podstawie badań dyfrakcyjnych potwierdziły dotychczasowe wyniki obserwacji, że w warstwach można używać nanokrystaliczną ich budowę (tablica 5.2).

Badania prowadzone metodą EBSD (rys. 5.56 i rys. 5.57) na przekrojach poprzecznych warstw potwierdziły spostrzeżenia, że pewne ich obszary można identyfikować przyjmując strukturę regularną o sieci płasko-centrycznej (austenitu). Stwierdzono również, że stopień dopasowania tej struktury w obrębie warstwy azotowanej zależy od warunków prowadzonego procesu azotowania (atmosfery i temperatury). Podwyższenie temperatury oraz zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze powoduje wzrost głębokości warstwy, w której nie można zidentyfikować linii Kikuchi.

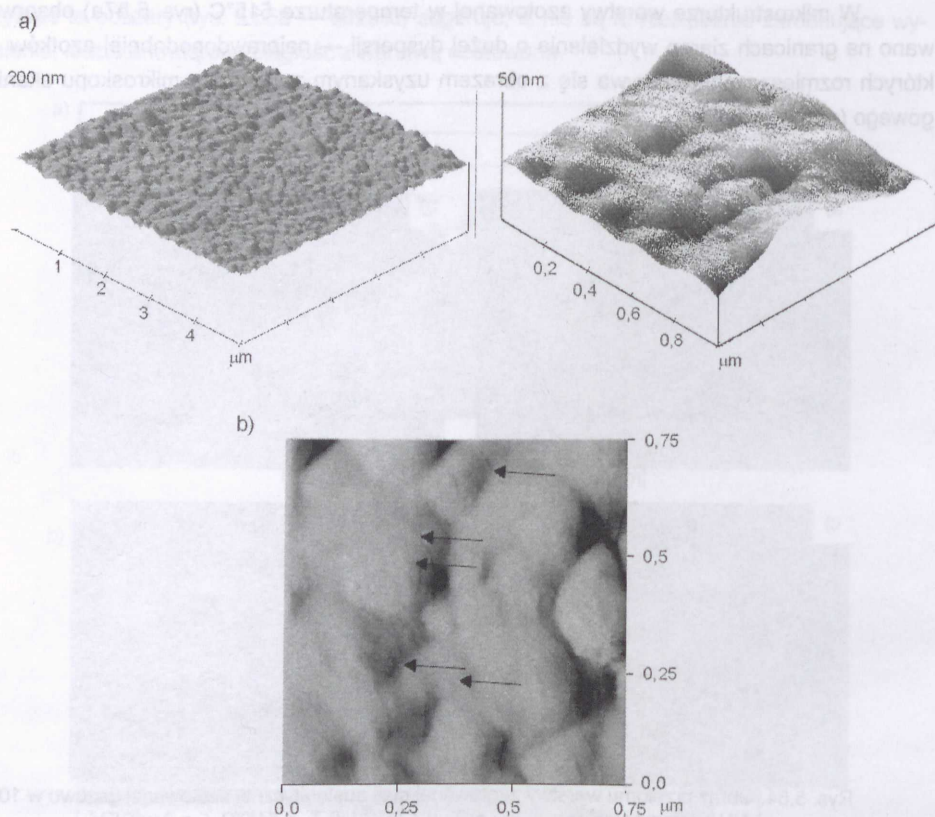
W mikrostrukturze warstwy azotowanej w temperaturze 515°C (rys. 5.57a) obserwowano na granicach ziaren wydzielienia o dużej dyspersji — najprawdopodobniej azotków — których rozmieszczenie pokrywa się z obrazem uzyskanym za pomocą mikroskopu skaningowego (rys. 5.54d).



Rys. 5.54. Obraz przełomu warstwy azotowanej stali austenicznej azotowanej gazowo w 100% NH_3 , w temperaturze a), b) i c) $T_A = 475^\circ\text{C}$ i d) $T_A = 515^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h; SEM

Tablica 5.2. Rozmiary kryształitów w warstwie azotowanej stali austenicznej w zależności od warunków azotowania gazowego: $T_A = 400\text{—}515^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h

Temperatura azotowania, T_A [$^\circ\text{C}$]	Refleksy dyfrakcyjny	Rozmiar kryształitów [nm]	Odształcenie $\Delta a/a$ [%]
400°	(1,1,1)	2,60	1,036
	(2,0,0)	2,04	1,689
	(2,2,0)	1,96	1,435
415°	(1,1,1)	6,62	2,223
	(2,0,0)	3,21	1,428
	(2,2,0)	2,48	1,214
475°	(1,1,1)	9,29	0,344
	(2,0,0)	5,14	0,306
	(2,2,0)	3,60	0,471
515°	(1,1,1)	12,60	0,12
	(2,0,0)	6,57	0,12
	(2,2,0)	6,92	0,29



Rys. 5.55. Powierzchnia warstwy azotowanej stali austenitycznej: $T_A = 400^\circ\text{C}$, $100\% \text{NH}_3$, $t_A = 2 \text{ h}$, a) obraz reliefu, b) mikrostruktura warstwy wierzchniej, strzałki — linie odkształceń; AFM

Szczegółowa analiza zmian mikrostruktury warstwy azotowanej wskazuje, że oprócz braku możliwości identyfikacji faz w niektórych jej obszarach (blisko powierzchni), występują również lokalne zmiany orientacji krystalograficznej ziaren austenitu w obrębie warstwy azotowanej.

W warstwach azotowanych stali austenitycznej uzyskanych w temperaturze 400°C w atmosferze o zawartości $20\% \text{NH}_3$ identyfikacja fazowa była możliwa w obrębie całej warstwy (rys. 5.56c, rys. 58). Obserwowano jednak zmiany orientacji krystalograficznej na ziarnach, które tylko częściowo wchodziły w obręb warstwy azotowanej (rys. 5.58c). Stwierdzono, że maksymalne odchylenie orientacji krystalograficznej względem części ziarna, znajdującej się poza warstwą azotowaną wynosi ok. 7 stopni (rys. 5.58d i e).

a)



b)



c)



d)



Rys. 5.56. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu w warunkach: a) $T_A = 400^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 5$ h, b) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 3$ h, c) $T_A = 400^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 5$ h, d) $T_A = 475^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 3$ h; 1 — SEM, 2 — „obraz jakościowy”, 3 — mapa barwna orientacji krystalograficznej ziaren dla kierunku RD, EBSD (INCA Cristal Oxford Instruments)

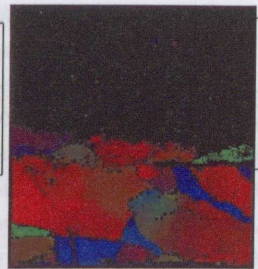
a)



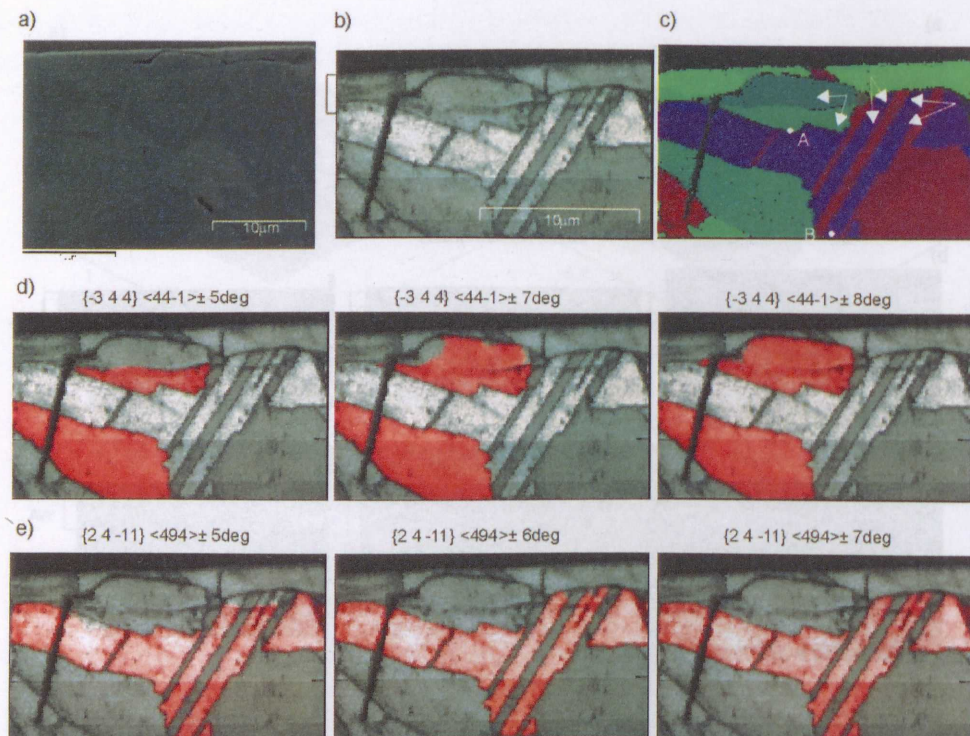
b)



c)



Rys. 5.57. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej po azotowaniu w temperaturze $T_A = 515^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h, a) obraz SEM, strzałki — wydzielienia po granicach ziaren; b) „obraz jakościowy”, c) mapa barwna rozkładu orientacji krystalograficznej ziaren dla kierunku RD; EBSD (INCA Cristal Oxford Instruments)

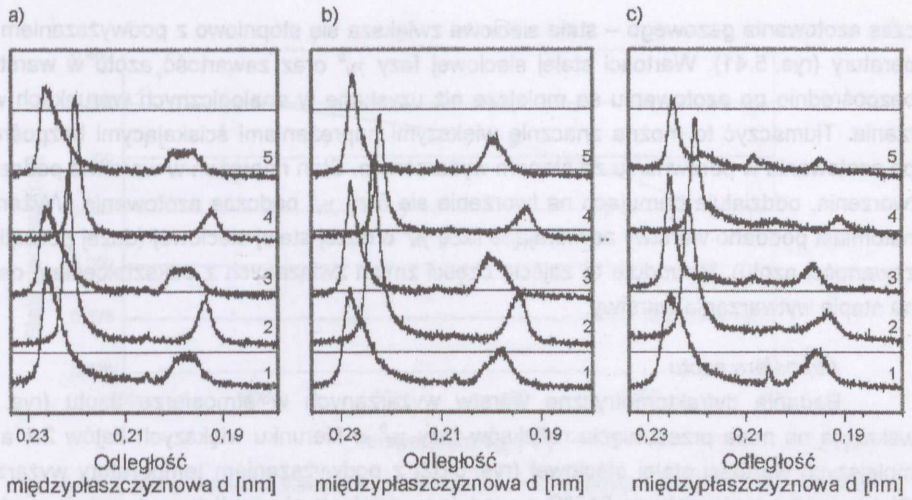


Rys. 5.58. Mikrostruktura warstwy azotowanej stali austenitycznej: a) przekrój poprzeczny warstwy; SEM; b) „obraz jakościowy”, EBSD; c) mapa barwna orientacji krystalograficznych ziaren dla kierunku RD; strzałki — obszary ziarna o różnej orientacji krystalograficznej; A i B — punkty odniesienia dla pomiaru różnic w orientacji krystalograficznej; d) wizualizacja barwna obszarów o orientacji krystalograficznej nieodlegającej od wyznaczonej dla punktu A o więcej niż 5, 7 i 8 stopni; e) wizualizacja barwna obszarów o orientacji krystalograficznej nieodlegającej od wyznaczonej dla punktu B o więcej niż 5, 6 i 7 stopni; EBSD (INCA Cristal Oxford Instruments)

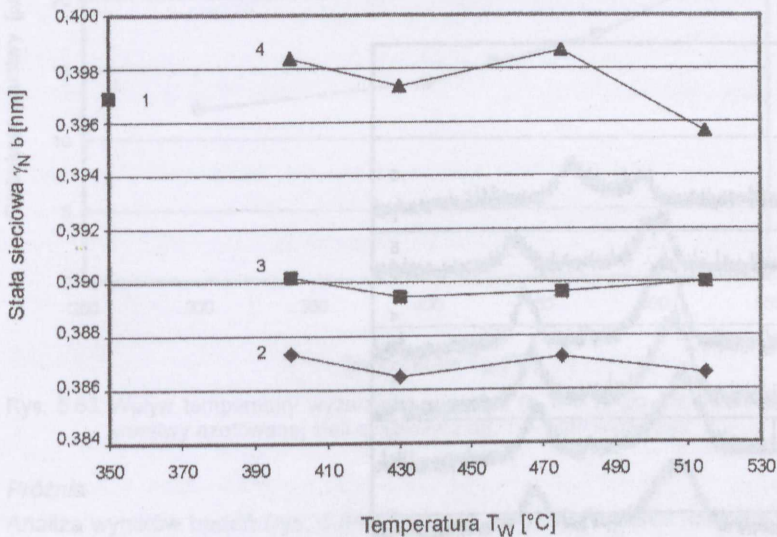
5.2.3. Wpływ temperatury i atmosfery na budowę fazową podczas wyżarzania

Atmosfera amoniaku

Analiza dyfraktogramów warstw azotowanych stali austenitycznej po wyżarzaniu wskazuje, że zmiana atmosfery wyżarzania wywierała decydujący wpływ na położenie refleksów dyfrakcyjnych (rys. 5.59). Natomiast wpływ temperatury jest pomijalnie mały i potwierdzają to również pomiary stałych sieciowych (rys. 5.60). Położenie refleksów dyfrakcyjnych odpowiada zawartości azotu w warstwach. Dla atmosfery wyżarzania o zawartości 20% NH_3 wynosi ona $9,98 \pm 0,82\% \text{mas.}$, a o zawartości 50% NH_3 — $12,13 \pm 0,64\% \text{mas.}$ Cykliczne wyżarzanie w temperaturze poniżej 500°C powoduje przesuwanie refleksów od fazy γ^b w kierunku większych lub mniejszych wartości kąta 2θ (zależnie od zawartości azotu). Wskazuje to na istnienie stanu równowagi pomiędzy atmosferą wyżarzania i zawartością azotu w warstwie. Potwierdza także roztworowy charakter tej fazy o szerokim zakresie rozpuszczalności azotu.



Rys. 5.59. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali austenitycznej po wyżarzeniu w różnej temperaturze i atmosferze amoniaku: a) $T_W = 400^\circ\text{C}$, b) $T_W = 475^\circ\text{C}$, c) $T_W = 515^\circ\text{C}$; 1 — bezpośrednio po azotowaniu, 2 — 50% NH_3 , 3 — 100% NH_3 , 4 — 20% NH_3 , 5 — 100% NH_3 ; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$



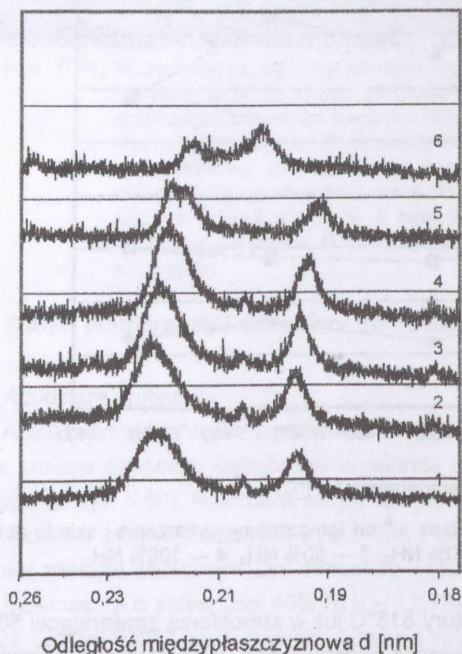
Rys. 5.60. Zależność stałej sieciowej fazy γ_N^b od temperatury wyżarzenia i składu atmosfery: 1 — stan wyjściowy, 2 — 20% NH_3 , 3 — 50% NH_3 , 4 — 100% NH_3

W warstwie nagrzonej do temperatury 515°C już w atmosferze zawierającej 50% NH_3 zachodzi wydzielanie azotków. Podobny proces obserwowano w warstwach otrzymywanych bezpośrednio w takich warunkach podczas azotowania (rys. 5.49). Zaskakująca jest natomiast mała zależność rozpuszczalności azotu w warstwie od temperatury procesu. Zjawiska takiego nie obserwowano w warstwach uzyskanych bezpośrednio w danej atmosferze pod-

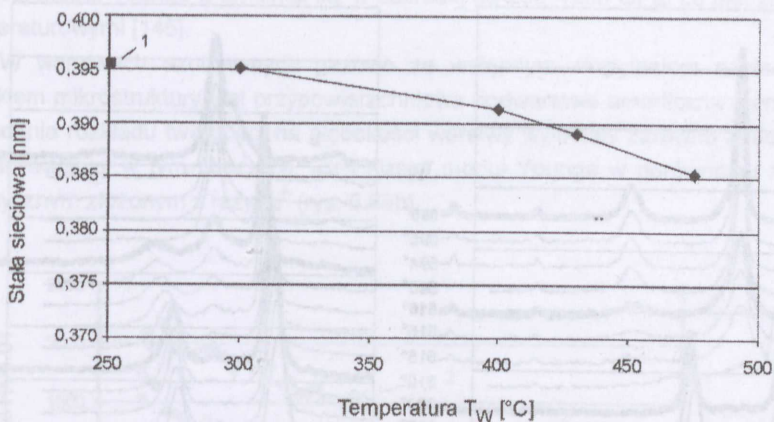
czas azotowania gazowego – stała sieciowa zwiększa się stopniowo z podwyższaniem temperatury (rys. 5.41). Wartości stałej sieciowej fazy γ_N^b oraz zawartość azotu w warstwach bezpośrednio po azotowaniu są mniejsze niż uzyskane w analogicznych warunkach wyżarzania. Tłumaczyć to można znacznie większymi naprężeniami ściskającymi bezpośrednio po azotowaniu w porównaniu ze stanem wyżarzonym. Stan naprężeń w warstwie podczas jej tworzenia, oddziałuje hamująco na tworzenie się fazy γ_N^b podczas azotowania. Wyżarzaniu natomiast poddano warstwy zawierające fazę γ_N^b o dużej stałej sieciowej (dużej początkowej zawartości azotu). Powoduje to zajście części zmian związanych z odkształceniem osnowy na etapie wytwarzania warstwy.

Atmosfera azotu

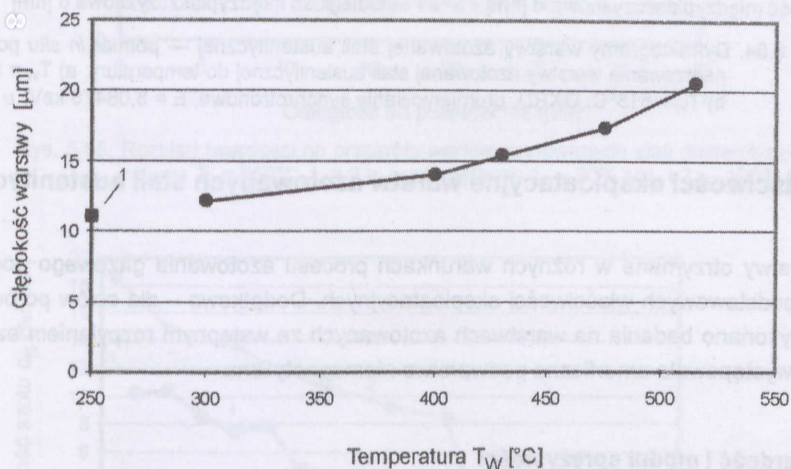
Badania dyfraktometryczne warstw wyżarzanych w atmosferze azotu (rys. 5.61) wskazują na małe przesunięcia refleksów fazy γ_N^b w kierunku większych kątów 2θ , a więc mniejszych wartości stałej sieciowej (rys. 5.62) z podwyższaniem temperatury wyżarzania. Wyżarzanie w temperaturze 515°C powoduje wydzielanie się azotków w warstwie, podobnie jak podczas wyżarzania w atmosferze amoniaku. Natomiast obserwowane zmniejszenie wartości stałej sieciowej fazy γ_N^b jest wywołane najprawdopodobniej przez efekt ciągłego wzrostu warstwy azotowanej, co potwierdziły badania grubości warstw w warunkach wyżarzania (rys. 5.63).



Rys. 5.61. Dyfraktogramy warstw azotowanych stali austenitycznej ($T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, 100% NH_3) po wyżarzaniu w temperaturze: 1 — stan wyjściowy, 2 — $T_W = 300^\circ\text{C}$, 3 — $T_W = 400^\circ\text{C}$, 4 — $T_W = 430^\circ\text{C}$, 5 — $T_W = 475^\circ\text{C}$, 6 — $T_W = 515^\circ\text{C}$; XRD, $\text{K}\alpha\text{Co}$



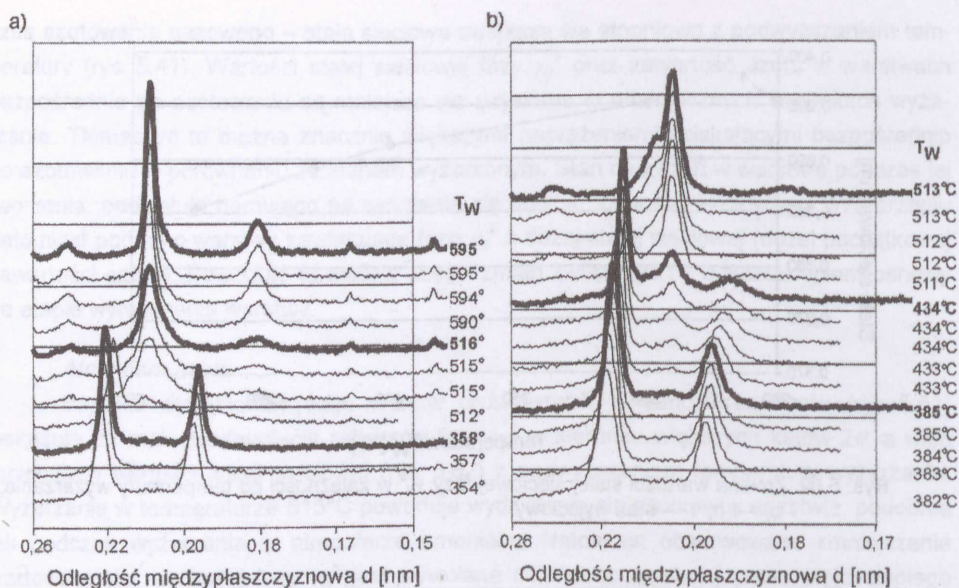
Rys. 5.62. Zmiana wartości stałej sieciowej fazy γ_N^a w zależności od temperatury wyżarzania; $t_W = 4$ h, 1 — stan wyjściowy



Rys. 5.63. Wpływ temperatury wyżarzania w azocie ($t_W = 4$ h) po azotowaniu na głębokość warstwy azotowanej stali austenitycznej, 1 — stan wyjściowy

Próżnia

Analiza wyników badań (rys. 5.64) wskazuje, że podwyższenie temperatury podczas wyżarzania w próżni powoduje zmniejszanie stałej sieciowej fazy γ_N^b . Powyżej temperatury 300°C następuje stopniowe przesuwanie refleksów fazy γ_N^b w kierunku większych kątów 2θ . Głębokość warstwy po wyżarzaniu nie odbiega od wyjściowej, stąd obserwowany efekt wskazuje na stopniowe odazotowywanie warstwy w próżni i zmniejszanie stałej sieciowej. Podwyższenie temperatury $> 500^\circ\text{C}$ powoduje całkowity rozpad fazy γ_N^b na azotki chromu (CrN) oraz austenit. Uzyskane wyniki badań potwierdzają metastabilność fazy γ_N^b i szczególną jej wrażliwość na oddziaływanie próżni w podwyższonej temperaturze. Azotki wydzielają się w takich warunkach już w temperaturze ok. 430°C (rys. 5.64b).



Rys. 5.64. Dyfraktogramy warstwy azotowanej stali austenitycznej — pomiar *in situ* podczas nagrzewania warstwy azotowanej stali austenitycznej do temperatury: a) $T_W = 595^\circ\text{C}$, b) $T_W = 513^\circ\text{C}$; GXR, promieniowanie synchrotronowe, $E = 8,08478 \text{ keV}$, $\nu = 10^\circ$

5.3. Właściwości eksploatacyjne warstw azotowanych stali austenitycznej

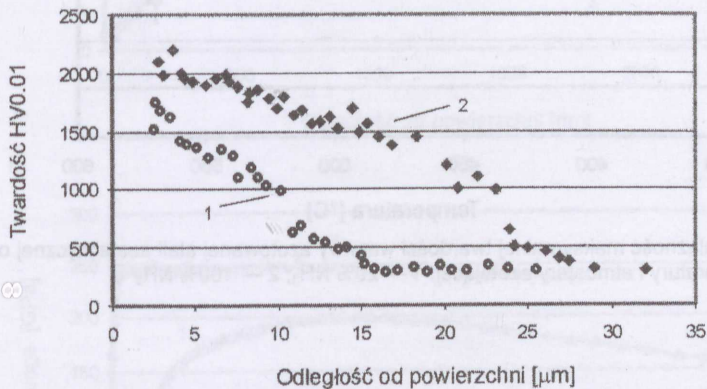
Warstwy otrzymane w różnych warunkach procesu azotowania gazowego poddano badaniom podstawowych właściwości eksploatacyjnych. Dodatkowo — dla celów porównawczych — wykonano badania na warstwach azotowanych ze wstępnym rozpylaniem azotem, na których występowała amorficzna podwarstwa niemagnetyczna.

5.3.1. Twardość i moduł sprężystości

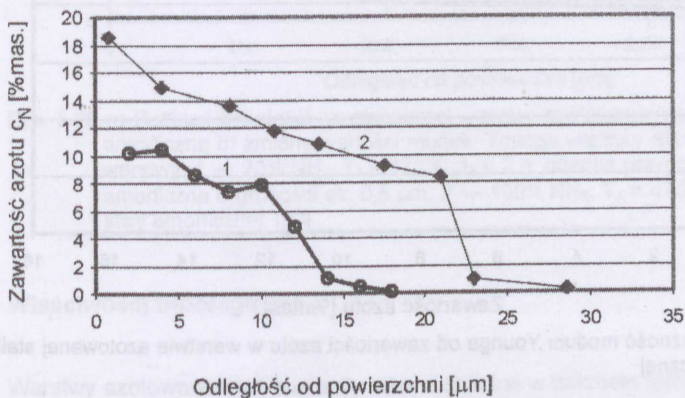
Wyniki pomiarów rozkładu twardości na przekroju warstw azotowanych stali austenitycznej w dwóch różnych atmosferach (rys. 5.65) oraz zawartości azotu w tych samych warunkach (rys. 5.66) wskazują na dużą ich zależność. Twardość wszystkich warstw azotowanych uzyskanych w różnych warunkach prowadzonego procesu azotowania (rys. 5.67) jest duża w porównaniu z twardością warstw azotowanych w temperaturze $>500^\circ\text{C}$ na stali chromowej (900—1200HV). Obserwowano niewielki wzrost twardości warstwy azotowanej z podwyższaniem temperatury azotowania do 515°C . W wyższej temperaturze twardość warstwy zmniejsza się prawdopodobnie wskutek wydzielania się azotków. Zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze powoduje wzrost twardości (o ok. 200—400HV) najprawdopodobniej w efekcie wzrostu zawartości azotu w warstwie. Podobną zależność obserwowano dla modułu Younga (rys. 5. 68). W badanym zakresie temperatury i składu atmosfery

azotującej moduł Younga E zmienił się w zakresie od 200—250 GPa, co jest zgodne z danymi literaturowymi [145].

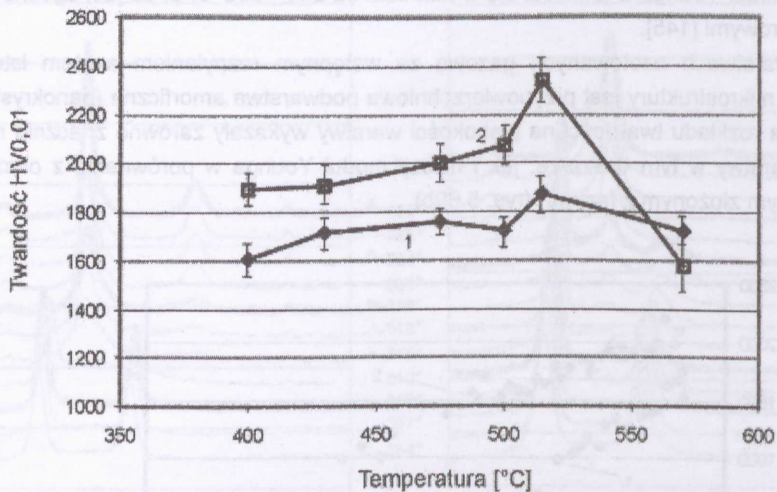
W warstwach azotowanych gazowo ze wstępnym rozpylaniem azotem istotnym składnikiem mikrostruktury jest przypowierzchniowa podwarstwa amorficzna (nanokrystaliczna). Badania rozkładu twardości na głębokości warstwy wykazały zarówno znacznie niższą twardość warstwy w tym obszarze, jak i niższy moduł Younga w porównaniu z obszarem magnetycznym złożonym z fazy γ_N^b (rys. 5.69b).



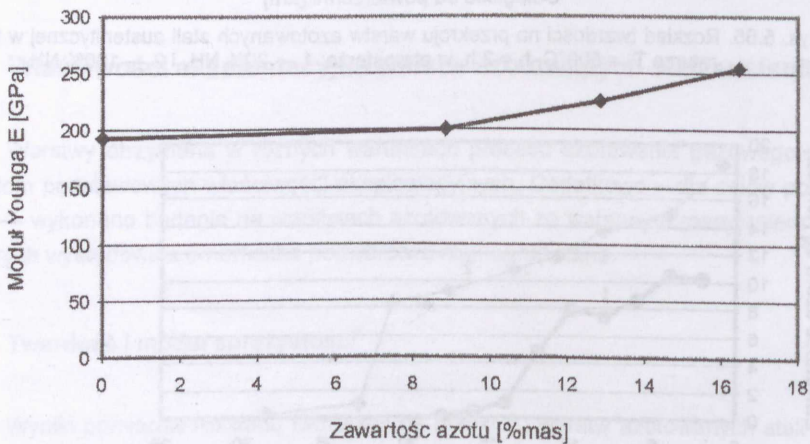
Rys. 5.65. Rozkład twardości na przekroju warstw azotowanych stali austenicznej w temperaturze $T_A = 500^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, w atmosferze: 1 — 20% NH_3 i 2 — 100% NH_3



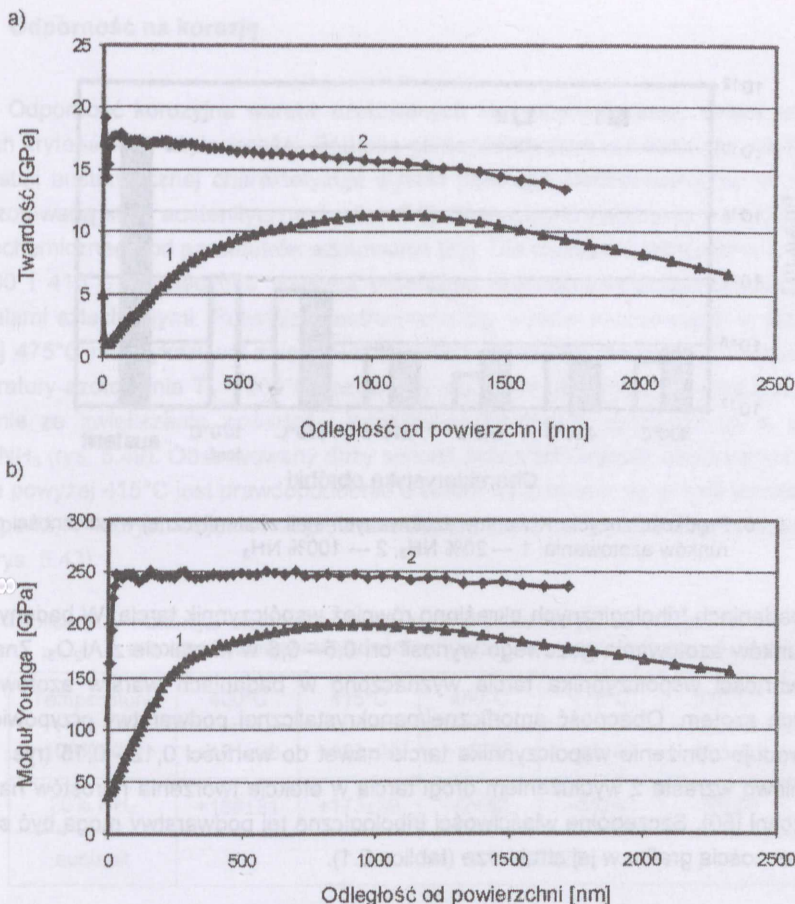
Rys. 5.66. Rozkład zawartości azotu na przekroju warstwy azotowanej na stali austenicznej w temperaturze $T_A = 500^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, w atmosferze: 1 — 20% NH_3 i 2 — 100% NH_3



Rys. 5.67. Zależność maksymalnej twardości warstwy azotowanej stali austenitycznej od temperatury i atmosfery azotującej: 1 — 20% NH₃, 2 — 100% NH₃



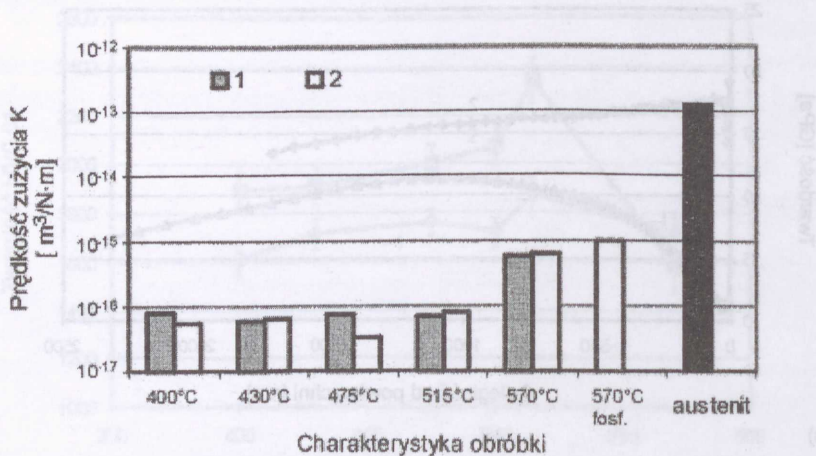
Rys. 5.68. Zależność modułu Younga od zawartości azotu w warstwie azotowanej stali austenitycznej



Rys. 5.69 a) Rozkład twardości na głębokości warstwy azotowanej zawierającej podwarstwę amorficzną b) zmiana wartości modułu Younga warstwy azotowanej na głębokości warstwy: 1 — 20% NH_3 , $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, obecna przypowierzchniowa warstwa amorficzna o grubości ok. $0,5 \mu\text{m}$, 2 — 100% NH_3 , $T_A = 475^\circ\text{C}$, $t_A = 2$ h, brak warstwy amorficznej; [20]

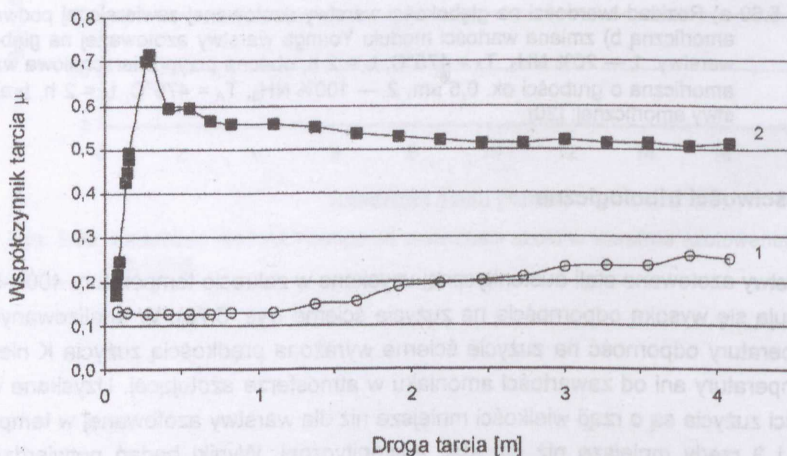
5.3.2. Właściwości tribologiczne

Warstwy azotowane stali austenitycznej uzyskane w zakresie temperatury $400\text{--}515^\circ\text{C}$ charakteryzują się wysoką odpornością na zużycie ścierne (rys. 5.70). W analizowanym zakresie temperatury odporność na zużycie ścierne wyrażona prędkością zużycia K nie zależała od temperatury ani od zawartości amoniaku w atmosferze azotującej. Uzyskane wartości prędkości zużycia są o rząd wielkości mniejsze niż dla warstwy azotowanej w temperaturze 570°C i 3 rzędy mniejsze niż dla stali austenitycznej. Wyniki badań potwierdziły, że obecność fazy γ_N^b w warstwach azotowanych podnosi odporność na zużycie ścierne, podczas gdy wydzielenia azotków obniżają ten wpływ.



Rys. 5.70. Prędkość zużycia K warstw azotowanych stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania: 1 — 20% NH₃, 2 — 100% NH₃

W badaniach tribologicznych określono również współczynnik tarcia. W badanym zakresie warunków azotowania gazowego wynosił on 0,5—0,6 w kontakcie z Al₂O₃. Znacznie mniejsze wartości współczynnika tarcia wyznaczono w badaniach warstw azotowanych i rozpylanych azotem. Obecność amorficznej/nanokrystalicznej podwarstwy przypowierzchniowej powoduje obniżenie współczynnika tarcia nawet do wartości 0,12—0,15 (rys. 5.71), który stopniowo wzrasta z wydłużeniem drogi tarcia w efekcie tworzenia narostów na przeciwpowierzchni [50]. Szczególne właściwości tribologiczne tej podwarstwy mogą być spowodowane obecnością grafitu w jej strukturze (tablica 5.1).



Rys. 5.71. Zależność współczynnika tarcia μ warstwy azotowanej stali austenitycznej od drogi tarcia: 1 — warstwa z podwarstwą amorficzną, 2 — bez tej podwarstwy [50]

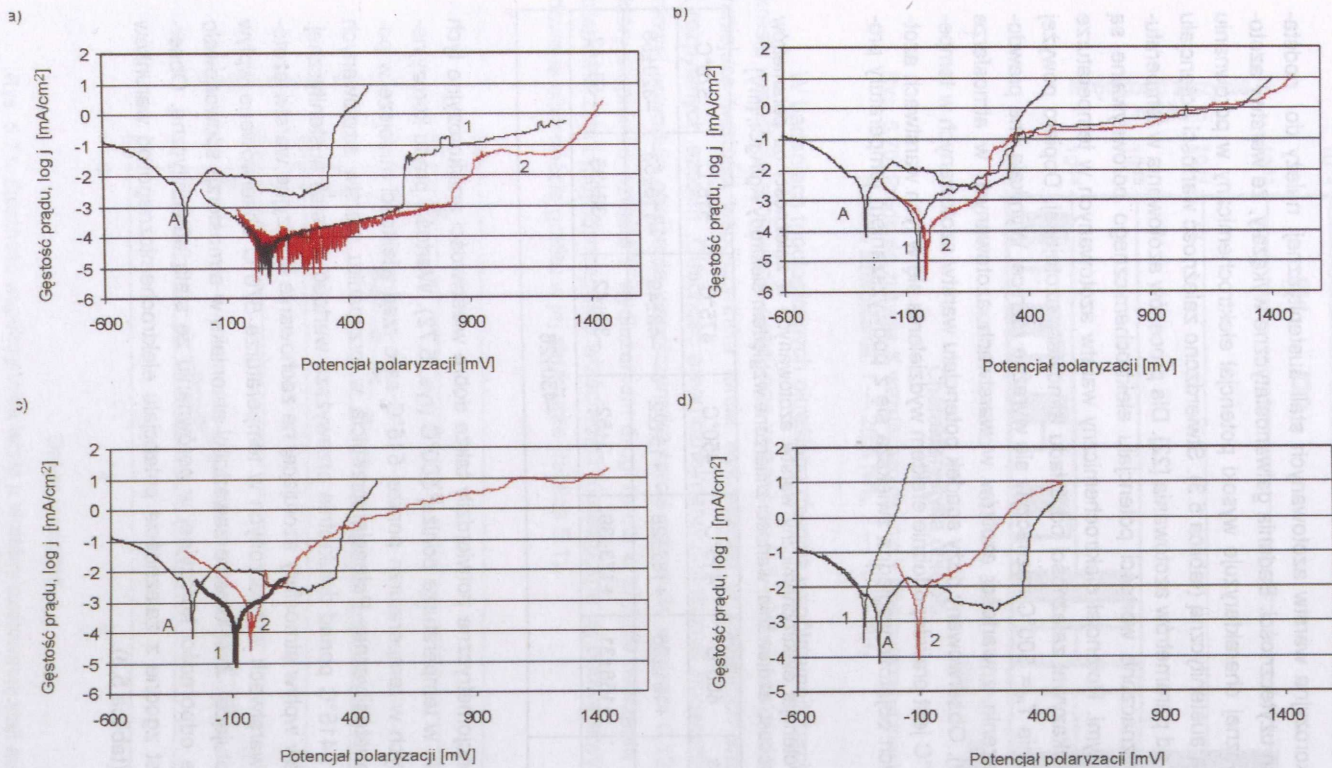
5.3.3. Odporność na korozję

Odporność korozyjna warstw azotowanych stali austenitycznej, należy do podstawowych kryteriów ich użyteczności. Badania galwanostatyczne wykazały, że warstwy azotowane stali austenitycznej charakteryzuje wysoki potencjał elektrochemiczny w porównaniu z nieazotowaną stalą austenityczną (tablica 5.3). Stwierdzono zależność wartości potencjału elektrochemicznego od parametrów azotowania [22]. Dla procesów azotowania w temperaturze 400 i 415°C wyznaczone wartości potencjału elektrochemicznego porównywalne są z metalami szlachetnymi. Potencjał elektrochemiczny warstw azotowanych w temperaturze poniżej 475°C nie wykazywał zależności od składu atmosfery azotującej. Dopiero powyżej temperatury azotowania $T_A = 500^\circ\text{C}$ zaznaczyły się wyraźne różnice. Wynikają one prawdopodobnie ze zwiększenia zawartości azotków w warstwach azotowanych w atmosferze 100% NH_3 (rys. 5.49). Obserwowany duży spadek potencjału warstw azotowanych w temperaturze powyżej 415°C jest prawdopodobnie efektem wydzielenia się w tych warstwach azotków typu M_2N , których objętość względna zwiększa się z podwyższaniem temperatury procesu (rys. 5.43).

Tablica 5.3. Potencjał elektrochemiczny warstw azotowanych w zależności od parametrów procesu azotowania; wartości zmierzone względem elektrody Ag/AgCl , [mV]

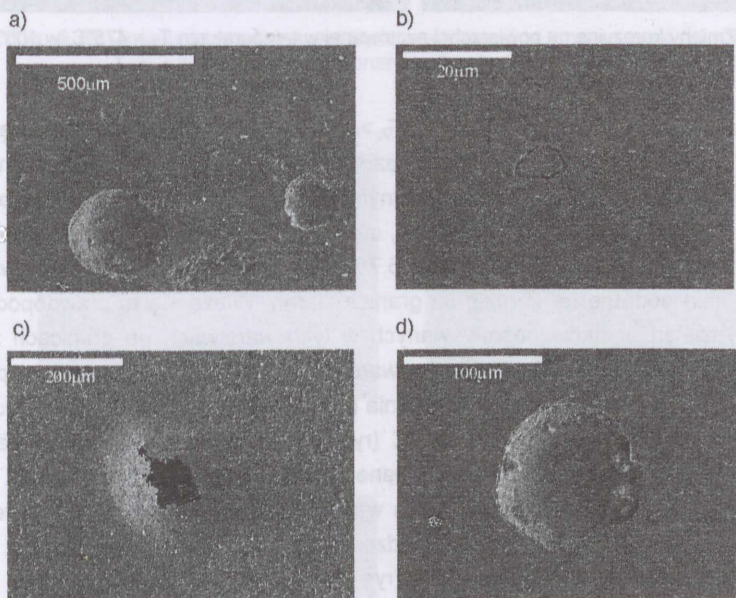
Temperatura	400°C	415°C	450°C	475°C	515°C	570°C
100% NH_3	+161±36	+182±28	+15±22	-43±49	-115±53	-329±56
20% NH_3	+168±31	+173±39	-2±52	-31±42	-38±35	-55±42
austenit	-430±26					

Badania potencjometryczne potwierdziły także dobre właściwości antykorozyjne tych warstw po azotowaniu w temperaturze poniżej 500°C (rys. 5.72). Wartości prądu korozyjnego warstw azotowanych w temperaturze poniżej 515°C są o rząd wielkości mniejsze w porównaniu ze stalą austenityczną. Potencjał przebicia w przypadku warstw azotowanych w temperaturze 400 i 415°C ponad dwukrotnie przewyższa wartość dla stali austenitycznej. Podkreślić należy mały wpływ atmosfery azotującej na zachowanie korozyjne warstw azotowanych. Dopiero w warstwach wytworzonych w temperaturze 570°C obserwowano wpływ składu atmosfery azotującej. Zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze spowodowało znaczne pogorszenie odporności korozyjnej w porównaniu ze stalą austenityczną. Obserwowane zjawisko jest zgodne z zależnością potencjału elektrochemicznego od warunków procesu azotowania (tablica 5.3).



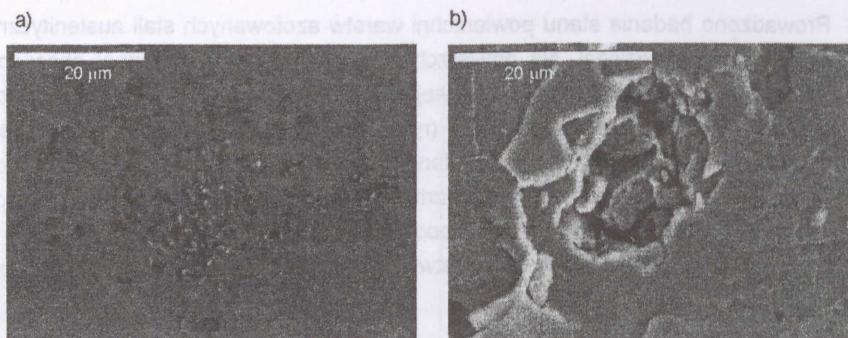
Rys. 5.72. Krzywe polaryzacyjne warstw azotowanych stali austenitycznej w zależności od warunków azotowania: a) $T_A = 400^\circ\text{C}$, b) $T_A = 450^\circ\text{C}$, c) $T_A = 515^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , d) $T_A = 570^\circ\text{C}$; A — stal austenityczna, 1 — 100% NH_3 , 2 — 20% NH_3

Prowadzono badania stanu powierzchni warstw azotowanych stali austenitycznej po próbach odporności korozyjnej. Na powierzchni czystej stali austenitycznej obserwowano zmiany charakterystyczne dla korozji wżerowej w obecności jonów chlorkowych, równomiernie pokrywające całą badaną powierzchnię (rys.5.73a). Stan powierzchni warstw azotowanych w temperaturze 400 i 415°C po badaniach potencjometrycznych był bardzo dobry. Stwierdzono obecność tylko pojedynczych zmian, świadczących o przebiegających procesach korozyjnych (rys.5.73b, c i d). Prawdopodobnie obecność wydzielań azotków lub drobnego uszkodzenia powoduje przebicie warstwy w warunkach wysokiego potencjału polaryzacyjnego.



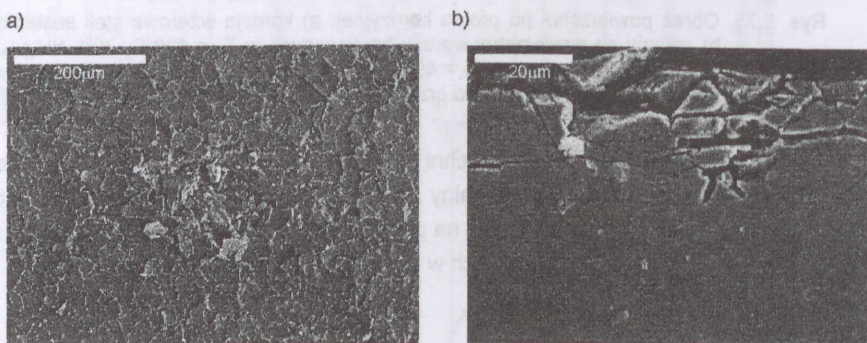
Rys. 5.73. Obraz powierzchni po próbie korozyjnej: a) korozja wżerowa stali austenitycznej, b) zmiany na powierzchni warstw azotowanych w $T_A = 400^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 5$ h, c) warstwa azotowana w $T_A = 400^\circ\text{C}$ w 100% NH_3 , $t_A = 5$ h, d) obszar pod warstwą, w rejonie, w którym nastąpiło przebicie warstwy, tak jak to pokazano na rys. c); SEM

Zmiany obserwowane na powierzchni warstw azotowanych w zakresie temperatury 450—500°C mają również charakter lokalny (rys. 5.74). Jednakże gęstość zmian korozyjnych znacznie wzrosła. Charakter zamian na powierzchni wskazuje, że proces korozji rozpoczyna się najczęściej w pobliżu istniejących w warstwie wydzielań azotków.

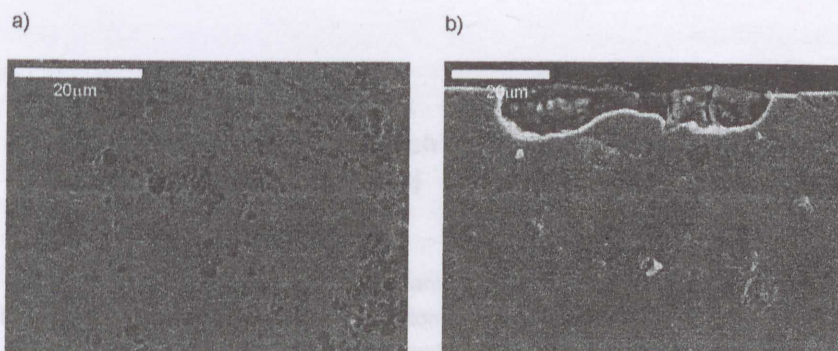


Rys. 5.74. Zmiany korozyjne na powierzchni azotowanej w temperaturze $T_A = 475^\circ\text{C}$, w 100% NH_3 ; SEM

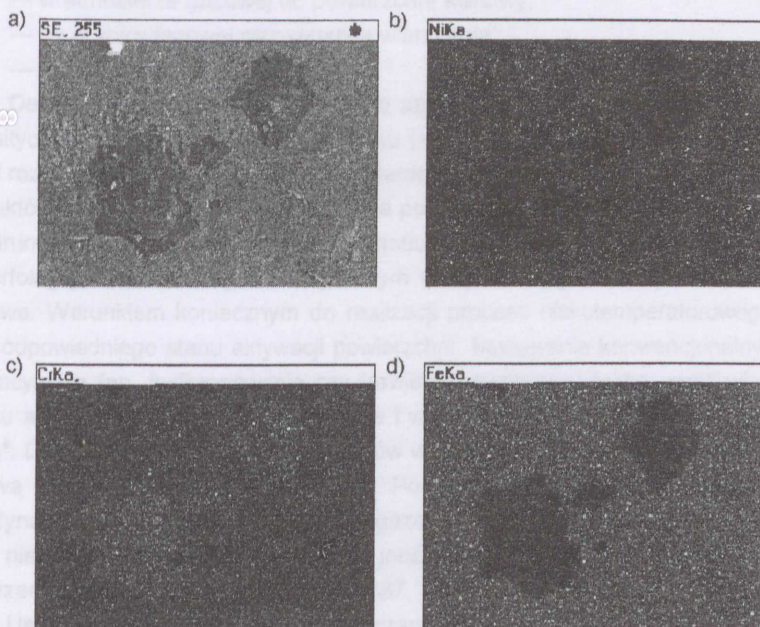
Podwyższenie temperatury azotowania ($T_A > 500^\circ\text{C}$) powoduje wydzielanie się azotków (rys. 5.49). Odporność korozyjna warstw azotowanych powyżej 500°C znacznie się zmniejsza w porównaniu z warstwami uzyskanymi w niższej temperaturze azotowania ($< 500^\circ\text{C}$). Korozja ma również charakter lokalny, a gęstość zmian korozyjnych zwiększa się z podwyższaniem temperatury azotowania (rys. 5.75 i rys. 5.76). W warstwach azotowanych w 515°C szczególnie podatne na korozję są granice ziaren. Wiąże się to prawdopodobnie z obecnością wydzieliń azotków obserwowanych w tych warstwach na granicach ziaren (rys. 5.54d, rys. 5.57a). Naruszenie spójności warstwy w obecności znacznych naprężeń ściskających prowadzi do rozległego jej zniszczenia (rys. 5.75). Podobny efekt obserwuje się także w warstwach azotowanych poniżej 500°C (rys. 5.74b), choć w znacznie mniejszym stopniu. Warstwy azotowane w 570°C są zbudowane przede wszystkim z azotków (rys. 5.49). Znaczne zmiany korozyjne obserwowane w tych warstwach po badaniach potencjometrycznych (rys. 5.76) są efektem stopniowego przechodzenia żelaza i niklu do elektrolitu (rys. 5.77). Degradacja postępuje stopniowo w głąb warstwy (rys. 5.76).



Rys. 5.75. Zmiany korozyjne w warstwie azotowanej w temperaturze $T_A = 515^\circ\text{C}$, 100% NH_3 , $t_A = 2$ h, po badaniach korozyjnych a) obraz powierzchni, b) przekrój poprzeczny warstwy; SEM



Rys. 5.76. Zmiany korozyjne w warstwie azotowanej w temperaturze $T_A = 570^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 2$ h, po badaniach korozyjnych: a) obraz powierzchni, b) przekrój poprzeczny warstwy; SEM [22]



Rys. 5.77. a) Obraz powierzchni warstwy azotowanej $T_A = 570^\circ\text{C}$, 20% NH_3 , $t_A = 2$ h; SEM oraz rozkład powierzchniowy pierwiastków: b) Ni, c) Cr, d) Fe; EDS

6. ANALIZA WYNIKÓW BADAŃ

6.1. Analiza zjawisk zachodzących podczas niskotemperaturowego azotowania stali austenitycznej

Zjawiska zachodzące podczas azotowania niskotemperaturowego mają złożony charakter i ich przebieg jest zdeterminowany wieloma czynnikami. Wyniki prowadzonych badań wskazują, że zarówno zmiany w warstwie wierzchniej wskutek oddziaływania plazmy jak i parametry technologiczne procesu azotowania gazowego wpływają na kształtowanie warstwy azotowanej. Wszystkie te czynniki przede wszystkim wpływają na transport azotu:

- w atmosferze gazowej do powierzchni warstwy,
- na granicy fazowej gaz-warstwa wierzchnia,
- w warstwie.

Decydującym czynnikiem transportu azotu z atmosfery gazowej do powierzchni stali austenitycznej jest zawartość nośnika azotu (amoniaku) w atmosferze oraz dodatek innych gazów rozcieńczających. Stosowano standardowe atmosfery azotujące, złożone z amoniaku i produktów jego dysocjacji. Stwierdzono na podstawie wyników badań, że poprzez sterowanie warunkami procesu – temperatury i składu chemicznego atmosfery można oddziaływać na morfologię mikrostruktury warstwy, a tym samym na jej kinetykę wzrostu i właściwości użytkowe. Warunkiem koniecznym do realizacji procesu niskotemperaturowego jest zapewnienie odpowiedniego stanu aktywacji powierzchni. Stosowanie konwencjonalnych metod depasywacyjnych (np. fosforanowanie czy trawienie chemiczne) także umożliwia prowadzenie procesu azotowania w niskiej temperaturze i wytworzenie warstw złożonych z magnetycznej fazy γ_N^b . Dowodzi to, że tworzenie wakansów w procesie azotowania jonowego nie jest podstawową przyczyną powstawania tej fazy. Powstawanie fazy γ_N^b zachodzące w stabilnych termodynamicznie warunkach azotowania gazowego, pozwala również stwierdzić, że jej tworzenie nie jest efektem nadmiaru energii jonów azotu oddziałujących z powierzchnią oraz wytwarzania stanów nierównowagowych [137, 178].

Ustalono, że transport azotu przez granicę fazową w procesie azotowania stali austenitycznej może stanowić krytyczne stadium kształtowania się warstwy azotowanej. Warstwa pasywna na powierzchni uniemożliwia wnikanie azotu i tworzenie się warstwy azotowanej. Rozpylanie jonowe w przypadku stali austenitycznej powoduje usunięcie pasywnej warstwy tlenków stanowiącej barierę dla procesu azotowania oraz wzrost liczby centrów aktywnych odpowiedzialnych za proces adsorpcji na powierzchni stali poprzez zwiększenie stężenia defektów powierzchniowych. Stwierdzono ponadto, że w materiale polikrystalicznym orientacja krystalograficzna ziaren austenitu względem powierzchni azotowanej wpływa na efektywność aktywacji podczas rozpylania jonowego. Czynnikiem ten jest jedną z przyczyn nierównomiernego wzrostu warstwy azotowanej (rys. 5.6, rys. 5.25). Ze względu na efektywność rozpylania uprzywilejowane są ziarna o kierunku $\langle 100 \rangle$ prostopadłym do powierzchni azotowanej (rys. 5.20). Dodatkowym czynnikiem poprawiającym skuteczność rozpylania jest efekt

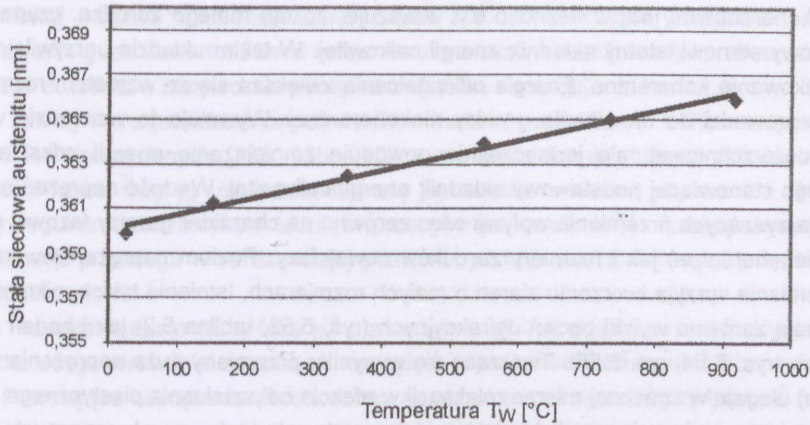
cieplny towarzyszący oddziaływaniu plazmy na powierzchnię austenitu. Szybki wzrost temperatury przyczynia się do lepszego oczyszczenia powierzchni (rys. 5.32). Ponadto naprężenia cieplne są prawdopodobną przyczyną zwiększenia stężenia defektów powierzchniowych (rys. 5.31) mającego wpływ na możliwości adsorpcyjne powierzchni. Zastosowanie rozpylania jonowego jako obróbki aktywującej umożliwia zmniejszenie zawartości amoniaku w atmosferze niezbędnej do utworzenia warstw azotowanych zbudowanych z fazy γ_N^b . Szczególnie dobre wyniki aktywacji uzyskuje się stosując wodór jako gaz rozpylający. Rozpylanie w wodorze, pozwala nie tylko na obniżenia zawartości amoniaku w atmosferze niezbędnej do uzyskania fazy γ_N^b , ale także umożliwia powstawanie w tych warunkach fazy o dużej zawartości azotu (ok. 9%mas. — rys. 5.35).

Dyfuzja azotu i wzrost warstw zawierających fazę γ_N^b jest ważnym stadium procesu azotowania niskotemperaturowego. Obecnie dominuje pogląd, że faza γ_N^b jest przesyconym roztworem azotu w austenicie [107, 122, 171, 192]. Brak jest hipotezy, o mechanizmach uzyskiwania tak dużego stopnia przesyconienia (20%mas. azotu przy 2,8%mas. wg układu równowagi) w warunkach obróbki gazowej. Większość wyników badań niskotemperaturowego azotowania stali austenicznej dotyczy azotowania z użyciem plazmy. Stąd uzyskanie stanu nierównowagowego łącznie jest z wysokim stanem energetycznym oddziałujących jonów azotu. W prowadzonych badaniach własnych wykazano jednak, że utworzenie warstw zawierających fazę γ_N^b jest również możliwe w termodynamicznie równowagowych warunkach azotowania gazowego. Dlatego, przyjęcie hipotezy *roztworu przesyconego* dla tej fazy jest trudne do akceptacji. Stała sieciowa austenitu w temperaturze 500°C wynosi ok. 0,3635 nm (rys. 6.1), odpowiada więc w przybliżeniu, zgodnie z równaniem 6.1. [164], rozmiarowi komórki austenitu nasyconego azotem do zawartości ok. 8,6%at. (2,3%mas.). Wielkość ta jest zgodna z danymi literaturowymi podającymi rozpuszczalność azotu w temperaturze ok. 500°C właśnie na tym poziomie [118, 164]. Taka zawartość azotu w austenicie w temperaturze pokojowej uzasadnia otrzymanie roztworu przesyconego w wyniku chłodzenia. Nie tłumaczy natomiast dużej zawartości azotu w wytworzonych warstwach azotowanych stali austenicznej.

$$a = a_0 + 0,000783 \cdot x_C + 0,000861 \cdot x_N \quad (6.1)$$

gdzie: x_C i x_N — oznaczają udziały procentowe (atomowe) odpowiednio węgla i azotu w austenicie,

a_0 — stała sieciowa austenitu — 0,356 nm.



Rys. 6.1. Zależność stałej sieciowej stali austenitycznej X10CrNi18-9 od temperatury wyżarzania; GXRD, $\nu = 10^\circ$, promieniowanie synchrotronowe $E = 8,08478$ keV

Szybkość wzrostu warstwy jest również czynnikiem trudnym do interpretacji przy założeniu, że faza γ_N wytworzona w procesie azotowania jest roztworem przesyconym. Wartość współczynnika dyfuzji w austenicie jest bardzo mała (równanie 2.6). Pozwala na uzyskanie w kilkunastogodzinnym procesie azotowania warstw o grubości rzędu mikrometra (rys. 5.37b). Natomiast w warstwach zawierających fazę γ_N^b szybkość ich wzrostu jest przynajmniej 50–60 razy większa (rys. 5.37a).

Powstawaniu fazy γ_N^b w warstwach azotowanych jonowo już w pierwszych sekundach procesu towarzyszą bardzo duże naprężenia ściskające — rzędu 2 GPa. Wynika to z badań prowadzonych „*in situ*” przez Siena i in. [165]. Naprężenia własne w warstwach azotowanych jonowo szacowane metodą dyfrakcyjną są na podobnym poziomie [180, 189]. Podobne wyniki pomiaru naprężeń uzyskano w badaniach własnych (rys. 5.52). Generowanie tak dużych naprężeń można wyjaśnić przyjmując hipotezę, że w warunkach procesu azotowania przebiega przemiana fazowa austenitu w fazę γ_N^b . Uwzględniając znaczne różnice w wartości stałej sieciowej fazy γ_N^b i austenitu (ponad 10% — rys. 5.10) należy rozważyć teorię klasyczną przemian fazowych uwzględniającą energię odkształcenia. Potencjał termodynamiczny do utworzenia zarodka w takich warunkach określa zależność [68]:

$$\Delta G = n \left(g^{\gamma_N^b} - g^\gamma + \Delta g_S \right) - \eta \sigma n^{2/3} \quad (6.2)$$

gdzie: Δg_S — energia odkształcenia sprężystego przypadająca na jeden atom,

g — potencjał termodynamiczny faz: γ_N^b i γ (austenitu) na jeden atom,

σ — energia powierzchniowa,

η — współczynnik kształtu,

n — liczba atomów w zarodku.

Wartość energii sprężystości Δg_S jest znacznie większa dla wydzieliń koherentnych. Energia powierzchniowa σ jest natomiast odpowiednio mniejsza w porównaniu z wydzieleniami

niami niekoherentnymi [68]. Zależność 6.2 wskazuje, że dla małego zarodka, czynnik powierzchniowy stanowi istotny składnik energii całkowitej. W takim układzie uprzywilejowane jest zarodkowanie koherentne. Energia odkształcenia zwiększa się ze wzrostem rozmiarów zarodka i prowadzi do utworzenia granicy niekoherentnej. Wywołuje to wprawdzie wzrost energii powierzchniowej, ale jednocześnie powoduje zmniejszenie energii odkształcenia sprężystego stanowiącej podstawowy składnik energii całkowitej. Wartość naprężeń sprężystych towarzyszących przemianie wpływa więc zarówno na charakter granicy fazowej (koherentna, niekoherentna) jak i rozmiary zarodków nowej fazy. Poziom naprężeń towarzyszących przemianie sprzyja tworzeniu ziaren o małych rozmiarach. Istnienie takich mikrostruktur potwierdzają zarówno wyniki badań dyfrakcyjnych (rys. 5.53, tablica 5.2) jak i badań mikroskopowych (rys. 5.54, rys. 5.55). Tworzące się w wyniku przemiany duże naprężenia (rzędu kilku GPa) ulegają w znacznej mierze relaksacji w efekcie odkształcania plastycznego części osnowy oraz powstających zarodków. Istnienie w warstwach azotowanych znacznych naprężeń własnych i brak ich relaksacji przez odkształcenia plastyczne można tłumaczyć małymi rozmiarami ziaren nowej fazy γ_N^b , rzędu kilku nanometrów, co uniemożliwia generowanie dyslokacji ze źródeł Franka-Reada [68].

Wzrost zawartości azotu w fazie γ_N^b powoduje zwiększenie jej stałej sieciowej i zwiększa różnicę między rozmiarami jej komórki i komórki austenitu. Zwiększenie tej różnicy powiększa energię odkształcenia sprężystego i sprzyja tworzeniu wydzielań niekoherentnych. Podobny wpływ wywiera zwiększenie temperatury azotowania, ułatwiające przebieg procesów dyfuzyjnych i wzrost krystalitów. Istnienie koherentnych i niekoherentnych wydzielań fazy γ_N^b w warstwach azotowanych stali austenitycznej potwierdzają wyniki badań metodą EBSD. W obszarze warstwy o dużej zawartości azotu uprzywilejowane jest tworzenie niekoherentnych wydzielań fazy γ_N^b (rys. 5.56a i b). Ich małe rozmiary oraz brak koherencji są przyczyną braku identyfikacji fazowej w tym obszarze. Ze względu na nanometryczne rozmiary fazy informacja o orientacji krystalograficznej w czasie analizy metodą EBSD pochodzi od kilku do kilkunastu krystalitów (średnica wiązki analizującej — ok. 200 nm). Powoduje to, że analizowany obraz jest superpozycją linii Kikuchi pochodzących od krystalitów o różnej orientacji, co redukuje jego jakość (rys. 5.21) i uniemożliwia identyfikację fazową. Identyfikacja fazowa w warstwach powstających w atmosferze o mniejszej zawartości amoniaku (o niskiej zawartości azotu w fazie γ_N^b) jest możliwa na przeważającej ich głębokości (rys. 5.56c i d). Wskazuje to na istnienie koherencji wydzielań fazy γ_N^b w tym obszarze. Obserwowane odchylenie orientacji nowej fazy w stosunku do pierwotnej osnowy austenitycznej nie przekracza 8° (rys. 5.58).

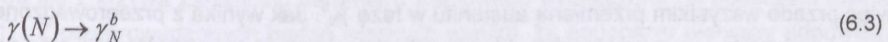
Nanokrystaliczność struktur powstających podczas tworzenia warstwy azotowanej potwierdzają także badania na mikroskopie transmisyjnym. Wprawdzie nie uzyskano metodą dyfrakcji elektronowej potwierdzenia o wielkości stałej sieciowej, zgodnej z wyznaczoną metodą dyfrakcji rentgenowskiej, niemniej jednak w warstwach rozpylanych azotem obserwowano występowanie nanokrystalicznej/amorficznej podwarstwy (rys. 5.11). Jednocześnie stwierdzono w tym obszarze podwyższoną zawartość tlenu (rys. 5.14). Jak wynika z badań prezentowanych przez Wilhartitza i in. [186] tlen może stabilizować nanokrystaliczność azotku chromu do bardzo wysokich temperatur ($> 600^\circ\text{C}$) w postaci tlenoazotków. Stabilizacja tlenem powstałych struktur mogłaby tłumaczyć dlaczego w warunkach wysokiej próżni pod działaniem wiązki

elektronowej możliwe było obserwowanie tych amorficznych/nanokrystalicznych obszarów. W obszarach, gdzie zawartość tlenu była znacznie niższa, stwierdzono tylko obecność roztworu stałego austenitu o nieznacznie powiększonej stałej sieciowej.

Jak wynika z przedstawionych wyników badań (rys. 5.18, rys. 5.56) oraz prezentowanych w literaturze danych [135, 156, 193], mimo stwierdzania metodą dyfraktometryczną obecności nowej fazy γ_N^b nie obserwuje się jej zarodkowania na powierzchni. Stanowi to główny argument zwolenników teorii o „przesyconym austenicie”. Przyjęcie założenia, że przemiana ta przebiega w bardzo małej (nanometrycznej) objętości, mogłoby wyjaśniać opisane spostrzeżenia.

Przemiana austenitu w fazę γ_N^b o znacznie większej objętości niż komórka austenitu, prowadzi do generowania znacznych naprężeń w zależności od zawartości azotu w warstwie. Powstające naprężenia przenoszone są przez ziarna powstającej fazy γ_N^b (małe rozmiary) i kumulowane w austenicie, co powoduje odkształcenie jego sieci poniżej tej warstwy. Właściwości mechaniczne austenitu zależą od kierunku krystalograficznego [139, 171]. Obserwuje się zależność wielkości stałej sieciowej fazy γ_N^b od parametru A_{hkl} (rys. 5.42) o takim samym charakterze jak dla modułu Younga E_{hkl} dla faz o strukturze regularnej i sieci płasko-centrowanej (równanie 2.2). Istniejące hipotezy [92, 128] tłumaczą tę zależność właściwościami mechanicznymi fazy γ_N^b , która również ma strukturę typu A1. Jednakże trudno wyjaśnić na podstawie tak postawionej tezy, dlaczego w warunkach stanu naprężeń ściskających, występujących w warstwie azotowanej, ziarna o kierunku $\langle 111 \rangle$ prostopadłym do powierzchni (charakteryzującym się największą wartością modułu Younga) mają najmniejszą stałą sieciową. Przyjmując hipotezę przemiany austenitu w fazę γ_N^b , należy rozważyć wysoki poziom naprężeń towarzyszący tej przemianie. Są one przede wszystkim rozładowywane przez osnowę austenityczną. Uwzględniając jej właściwości mechaniczne zależne od kierunku krystalograficznego, należy stwierdzić, że najmniejsze odkształcenie sprężyste osnowy jest możliwe w kierunku $\langle 111 \rangle$, a największe w kierunku $\langle 100 \rangle$. Tym samym będzie to równocześnie uprzywilejowany kierunek wzrostu fazy γ_N^b . Potwierdzają to zarówno wyniki badań własnych (rys. 5.20, rys. 5.26, rys. 5.42), jak i dane literaturowe [92, 142].

Uwzględniając wartość naprężeń towarzyszących przemianie austenitu w fazę γ_N^b [165] stwierdzono, że mogą powodować zarówno odkształcenia sprężyste jak i plastyczne osnowy austenitycznej. Obecność silnie zdeformowanych obszarów o dużej gęstości dyslokacji jak i innych defektów świadczących o znacznym odkształceniu plastycznym potwierdzają wyniki badań własnych (rys. 5.17) oraz dane literaturowe [71, 108]. Zwiększenie gęstości defektów strukturalnych, towarzyszące wzrostowi naprężeń oraz stan naprężeń rozciągających wpływa niewątpliwie na rozpuszczalność azotu w austenicie. Umożliwia również szybką dyfuzję azotu z fazy γ_N^b do zdeformowanego obszaru i uzyskiwanie stężenia azotu niezbędnego do wystąpienia przemiany fazowej:



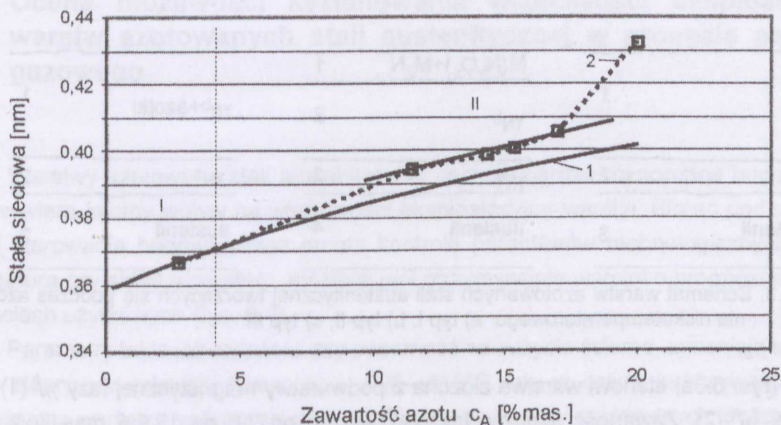
W wyniku przemiany (6.3) następuje generowanie naprężeń poniżej obszaru, w którym zachodzi przemiana i wywołanie omówionych już procesów. Występowanie zjawisk o takim przebiegu wyjaśnia dużą szybkość wzrostu warstw (rys. 5.37a). Ponadto wyjaśnia obserwowaną zależność szybkości wzrostu warstwy od zawartości azotu [125]. Ponieważ stała sieciowa fazy γ_N^b zależy od zawartości azotu, jego ilość wpływa bezpośrednio na poziom naprężeń generowanych podczas przemiany (6.3), a tym samym na stopień odkształcenia osnowy austenitycznej. Taki mechanizm wzrostu potwierdzają także obserwacje dotyczące przemieszczania się azotu podczas dyfuzyjnego wzrostu warstwy (badaniach izotopowych [143]) oraz rozkład zawartości węgla w warstwach azotowanych (rys. 5.48). Szybka dyfuzja azotu dokonuje się na granicy: faza γ_N^b —obszar zdeformowany. Atomy węgla jako pierwiastka o mniejszym promieniu atomowym dyfundują szybciej i zajmują położenie w obszarze zdeformowanym poniżej podwarstwy magnetycznej γ_N^b , tworząc roztwór nasycony węgla i azotu (γ_N^a).

Istotnym zagadnieniem w prowadzonych rozważaniach jest rodzaj i mechanizm zachodzącej przemiany fazowej. Uzyskane wyniki badań własnych nie pozwalają dokonać jednoznacznego rozstrzygnięcia, niemniej jednak umożliwiają dyskusję w obszarze tego zagadnienia badawczego. Niewątpliwie cechą charakterystyczną procesu poddanego analizie jest kinetyka przemiany fazowej $\gamma \rightarrow \gamma_N^b$. Jak wykazały badania własne, warstwa wytwarzana w procesie niskotemperaturowego azotowania pozornie nie ma cech nowej, niezależnie zarodkującej fazy. W obszarze warstwy nadal widoczne są granice ziaren pierwotnej mikrostruktury austenitycznej (rys. 5.18, rys. 5.20, rys. 5.56, rys. 5.57). Wskazuje to na bezdyfuzyjny charakter przemiany, co potwierdza również duża szybkość przemiany. Jednak dla przemian bezdyfuzyjnych (martenzytycznej lub masywnej) podstawową siłą napędową jest różnica potencjałów termodynamicznych wywołana przechłodzeniem [68]. Analizowana przemiana zachodzi natomiast w stałej temperaturze. Potwierdzają to wyniki badań „*in situ*” w pracy Xu i in. [193], gdzie udokumentowano tworzenie się warstwy podczas azotowania. Ponadto przemiana podczas chłodzenia nie tłumaczy transportu masy niezbędnego dla wzrostu warstwy. O ile zdeformowanie obszaru w obrębie tworzącej się warstwy może zwiększyć rozpuszczalność azotu w austenicie w temperaturze procesu azotowania, to transport azotu do tego obszaru ma miejsce tylko do momentu jego nasycenia w azot. Przesycenie austenitu wystąpi dopiero w trakcie chłodzenia i ewentualnie może doprowadzić do przemian roztworu przesyconego (np. przemiana porządek↔nieporządek, tworzenia stref GPI lub GPII). Wtedy jednak przemiana nie zachodzi w temperaturze procesu azotowania. Dlatego najbardziej prawdopodobna jest przemiana dyfuzyjna, przebiegająca przez zarodkowanie i wzrost zarodków. W tym wypadku znaczne nasycenie azotem i ograniczona dyfuzja zarówno pierwiastków substytucyjnych (niska temperatura) jak i azotu (ograniczenie do obszaru zdeformowanego), prowadzi do powstania znacznej ilości zarodków o niewielkich rozmiarach, czemu dodatkowo sprzyjają znaczne naprężenia towarzyszące tej przemianie.

Proces powstawania warstwy azotowanej na stali austenitycznej zdeterminowany jest więc przede wszystkim przemianą austenitu w fazę γ_N^b . Jak wynika z przeprowadzonej analizy, przemiana ta ma charakter dyfuzyjny i zachodzi w nanoobszarach. Wysoki stan naprężeń towarzyszących przemianie jest odpowiedzialny za szybki wzrost warstwy oraz zaburzenie regularności struktury powstającej fazy.

6.2. Budowa fazowa warstw azotowanych stali austenitycznej

Podstawowym składnikiem fazowym warstw azotowanych stali austenitycznej w niskiej temperaturze ($< 500^{\circ}\text{C}$) jest faza γ_N^b . Faza ta jest metastabilna i podczas wygrzewania rozpada się na austenit azotowy oraz azotki Cr_2N lub CrN w zależności od temperatury i atmosfery wygrzewania (rys. 5.59, rys. 5.61, rys. 5.64). Kappaganthu i Sun [97] otrzymali fazę γ_N^b o różnej zawartości azotu w wyniku rozpylania magnetronowego. Twierdzą, że faza ta jest przesyconym roztworem azotu w austenicie do zawartości ok. 45%at. Dopiero przy zawartości azotu 50%at. w warstwie następuje właściwa przemiana w azotek typu MN o strukturze regularnej typu ZnS i sieci płasko-centrowanej ($a = 0,433 \text{ nm}$) oraz stałej zawartości azotu. Wykluczając jednak możliwość tworzenia przesyconego roztworu austenitu w warunkach azotowania gazowego, należy przyjąć hipotezę, że również faza o składzie nierównowagowym, typu $\text{M}_{(1+x)}\text{N}$ jest odmienną od roztworu azotu w austenicie. Autorzy Kappaganthu i Sun [97] zwracają uwagę na nieliniowość zależności wielkości stałej sieciowej od zawartości azotu do wielkości stężenia 45%at. w fazie γ_N , uważanej przez nich za przesycony roztwór (rys. 6.2 — krzywa 2).



Rys. 6.2. Porównanie zależności stałych sieciowych od zawartości azotu dla: 1 — austenitu [164] i 2 — fazy γ_N [97]

Porównując te wyniki z wykresem zależności wielkości stałej sieciowej austenitu od zawartości azotu wyznaczonej na podstawie równania (6.1) (rys. 6.2 — krzywa 1) można w obszarze stężeń fazy γ_N , uważanej przez Kappaganthu i Suna za roztwór azotu w austenicie, wyróżnić dwa podobszary. Pierwszy dotyczy małych stężeń azotu (poniżej 4% mas.) i pokrywa się z krzywą zależności parametru sieciowego wyznaczoną na podstawie równania (6.1). Z przeprowadzonych badań własnych wynika, że podobszar pierwszy odpowiada zakresowi stężeń pierwiastków międzywęzłowych (węglu i azotu) wyznaczonemu dla podwarstwy niemagnetycznej fazy γ_N^a . Stanowi ona składnik mikrostrukturalny obserwowany we

wszystkich warstwach azotowanych stali austenicznej pomiędzy podwarstwą magnetyczną i podłożem austenicznym. Podwarstwa ta charakteryzuje się bardzo małą prędkością wzrostu zbliżoną do prędkości określonej dyfuzją azotu w austenicie. Omówione cechy wskazują, że faza γ_N^a ma charakter roztworu stałego azotu i węgla w austenicie. Drugi natomiast podobszar występuje w zakresie stężeń 11—17% mas. azotu. Stała sieciowa roztworu w tym podobszarze ma również liniową zależność od zawartości azotu, ale odbiega od wartości stałych sieciowych wyznaczonych dla roztworu azotu (rys. 6.2 — krzywa 1). Zakres stężeń z drugiego podobszaru pokrywa się z zakresem stężeń azotu wyznaczonym w prowadzonych badaniach własnych dla magnetycznej fazy γ_N^b (rys. 5.40). Zakres stężeń azotu oraz obserwowany brak segregacji pierwiastków substytucyjnych w obszarze występowania fazy γ_N^b (rys. 5.16), pozwala opisać ją przybliżonym wzorem stechiometrycznym $M_{(1+x)}N$, gdzie $0 < x \leq 2$ i M — pierwiastki tworzące osnowę austeniczną: Cr, Ni i Fe.

W warstwach azotowanych stali austenicznej, oprócz magnetycznej i niemagnetycznej fazy γ_N , stwierdzono występowanie innych składników fazowych. Stwierdzono, że zależnie od warunków procesu rozpylania i azotowania gazowego można otrzymać trzy typy warstw azotowanych stali austenicznej (rys. 6.3).

a)	b)	c)
γ_N^b 1	$M(N_yO_x)+M_2N$ 1	γ_N^b +azotki 1
γ_N^a 2	γ_N^b 2	γ_N^a 2
austenit 3	γ_N^a 3	austenit 3
	austenit 4	austenit 3

Rys.6.3. Schemat warstw azotowanych stali austenicznej tworzących się podczas azotowania niskotemperaturowego: a) typ I, b) typ II, c) typ III

Typ I (rys. 6.3a) stanowi warstwa złożona z podwarstwy magnetycznej fazy γ_N^b (1) i niemagnetycznej γ_N^a (2). Zawartość azotu w fazie γ_N^b wynosi od 7,6 do 18,9% mas. (rys. 5.40) w zależności od temperatury i składu atmosfery azotującej. Ten typ warstwy otrzymywany jest dla całego zakresu zawartości amoniaku w atmosferze azotującej (20—100% NH_3) oraz w temperaturze $T_A < 500^\circ C$, przy zastosowaniu wodoru jako gazu rozpylającego. Warstwa w obszarze przypowierzchniowym o głębokości kilku mikrometrów, zawiera tlen (do 2,4% mas.), którego zawartość stopniowo zmniejsza się od powierzchni. W obszarze przypowierzchniowym mogą występować azotki typu M_2N . Podwarstwa pośrednia złożona z fazy γ_N^a występuje pomiędzy osnową austeniczną i podwarstwą złożoną z fazy γ_N^b . Zawiera łącznie do 3,2% mas. azotu i węgla. Głębokość podwarstwy pośredniej wynosi od 1—4 μm w zależności od warunków azotowania (rys. 5.47).

W mikrostrukturze warstwy typu II (rys. 6.3b) można wyróżnić, oprócz dwóch podwarstw charakterystycznych dla typu I, podwarstwę amorficzną/nanokrystaliczną (1). Pod-

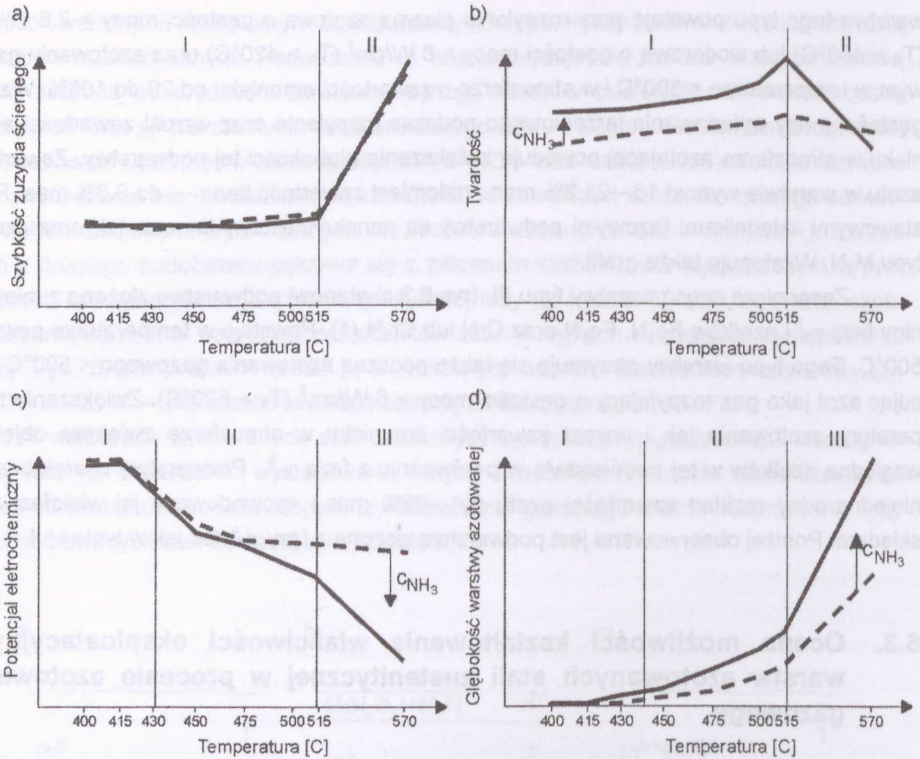
warstwa tego typu powstaje przy rozpylaniu plazmą azotową o gęstości mocy $> 2,8 \text{ W/cm}^2$ ($T_R > 400^\circ\text{C}$) lub wodorową o gęstości mocy $> 6 \text{ W/cm}^2$ ($T_R > 420^\circ\text{C}$) oraz azotowaniu gazowym w temperaturze $< 500^\circ\text{C}$ i w atmosferze o zawartości amoniaku od 20 do 100%. Wzrost gęstości mocy wyładowania jarzeniowego podczas rozpylania oraz wzrost zawartości amoniaku w atmosferze azotującej powodują zwiększenie głębokości tej podwarstwy. Zawartość azotu w warstwie wynosi 16—21,2% mas., natomiast zawartość tlenu — do 3,8% mas. Podstawowymi składnikami fazowymi podwarstwy są nanokrystaliczny tlenoazotek oraz azotek typu M_2N . Występuje także grafit.

Zasadniczą część warstwy typu III. (rys.6.3.c) stanowi podwarstwa złożona z mieszaniny fazy γ_N^b i azotków Fe_3N , Fe_4N oraz CrN lub Cr_2N (1). Powstaje w temperaturze powyżej 500°C . Tego typu warstwy otrzymuje się także podczas azotowania gazowego $< 500^\circ\text{C}$ stosując azot jako gaz rozpylający o gęstości mocy $> 6 \text{ W/cm}^2$ ($T_R > 520^\circ\text{C}$). Zwiększenie temperatury azotowania jak i wzrost zawartości amoniaku w atmosferze zwiększa objętość względną azotków w tej podwarstwie w porównaniu z fazą γ_N^b . Podwarstwę charakteryzuje niejednorodny rozkład zawartości azotu (14—22% mas.) spowodowany jej wielofazowym składem. Poniżej obserwowana jest podwarstwa złożona z fazy γ_N^a , tak jak w typie I i II.

6.3. Ocena możliwości kształtowania właściwości eksploatacyjnych warstw azotowanych stali austenitycznej w procesie azotowania gazowego

Warstwy azotowane stali austenitycznej cechuje bardzo różnorodna budowa fazowa, która wywiera istotny wpływ na właściwości eksploatacyjne warstw. Biorąc pod uwagę możliwości sterowania budową przez prostą kontrolę parametrów technologicznych takich jak temperatura czy skład atmosfery, możliwe jest otrzymywanie warstw o prognozowanych właściwościach użytkowych (rys. 6.4).

Parametry takie jak twardość czy odporność na zużycie ściernie, zmieniają się w bardzo małym stopniu w zakresie temperatury $400\text{—}515^\circ\text{C}$, ale w całym analizowanym zakresie przewyższają wartości tych parametrów uzyskane dla warstw azotowanych złożonych z azotków (rys. 5.67, rys. 5.70). Twardość jest średnio wyższa o około 30—40%, a odporność na ścieranie wzrasta o jeden rząd wielkości (rys. 5.70). Jak wynikało ze szczegółowych badań również zmiana atmosfery miała bardzo niewielki wpływ na te charakterystyki (rys. 6.4a i b). Nie obserwowano wpływu składu atmosfery azotującej na odporność na ścieranie, natomiast zwiększenie zawartości amoniaku w atmosferze azotującej z 20 do 100% spowodowało poprawę twardości warstw o ok. 200—400 HV. W zależności od parametrów rozpylania w azocie, można uzyskać zmianę parametrów tribologicznych warstwy (np. poprawa współczynnika tarcia) w efekcie wytworzenia powierzchniowej podwarstwy amorficznej złożonej z tlenoazotków (rys. 5.71).



Rys. 6.4. Zmiana podstawowych charakterystyk użytkowych warstw azotowanych gazowo na stali austenitycznej w zależności od temperatury azotowania gazowego: a) odporność na zużycie ścierne, b) twardość, c) odporność korozyjna, d) kinetyka wzrostu warstw

Ważnym parametrem warstw azotowanych stali austenitycznej jest odporność korozyjna. Również pod tym względem warstwy otrzymane w zakresie temperatury 400—515°C, wykazały się bardzo dobrymi właściwościami (rys. 6.4c). Można jednak wyróżnić dwa obszary temperaturowe. Pierwszy poniżej 415°C charakteryzuje bardzo wysoka odporność korozyjna. W drugim (415—515°C) odporność korozyjna spada skokowo, ale nadal pozostaje wysoka. Dalsze zwiększenie temperatury (> 515°C) powoduje już istotne pogorszenie odporności korozyjnej. W tym zakresie negatywny wpływ temperatury na odporność korozyjną potęguje się ze zwiększaniem zawartości amoniaku w atmosferze azotującej.

Przy doborze warunków azotowania, należy uwzględnić również kinetykę wzrostu warstwy, która w istotny sposób zależy od temperatury i składu atmosfery azotującej (rys. 6.4d). W analizowanym zakresie temperatury można wyróżnić 3 podobszary o różnej kinetyce wzrostu warstw. Najniższą szybkość wzrostu wykazują warstwy otrzymywane w temperaturze poniżej 430—450°C, a najwyższą powyżej 515°C.

Krytycznymi parametrami, z punktu widzenia praktycznego wykorzystania warstw azotowanych stali austenitycznej, którymi należy kierować się przy doborze warunków obróbki, jest więc odporność korozyjna i kinetyka wzrostu warstw.

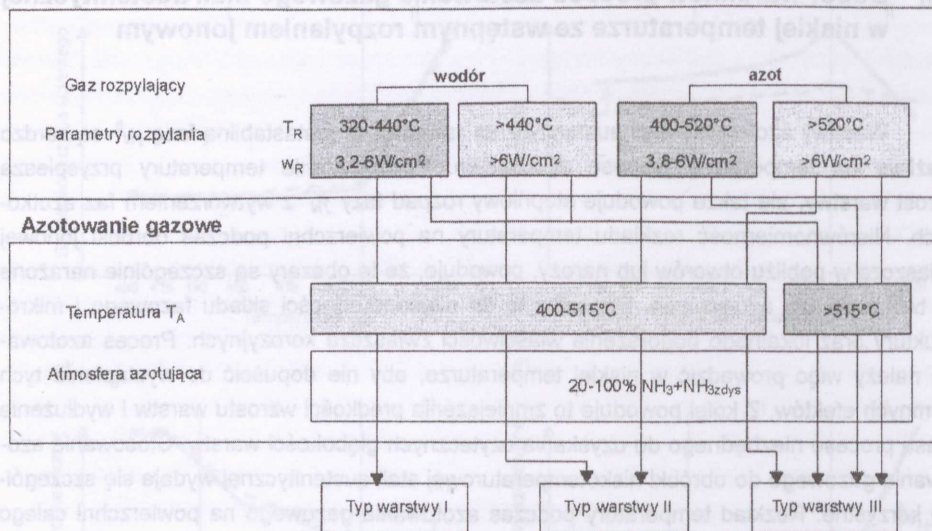
6.4. Dobór warunków procesu azotowania gazowego stali austenitycznej w niskiej temperaturze ze wstępnym rozpylaniem jonowym

Warstwy azotowane stali austenitycznej zawierające metastabilną fazę γ_N^b są bardzo wrażliwe na temperaturę procesu azotowania. Podwyższenie temperatury przyspiesza wzrost warstwy, ale także powoduje stopniowy rozpad fazy γ_N^b z wytworzeniem faz azotkowych. Nierównomierność rozkładu temperatury na powierzchni podczas obróbki jonowej zwłaszcza w pobliżu otworów lub naroży, powoduje, że te obszary są szczególnie narażone na tworzenie faz azotkowych. Prowadzi to do niejednorodności składu fazowego i mikrostruktury oraz lokalnego pogorszenia właściwości zwłaszcza korozyjnych. Proces azotowania należy więc prowadzić w niskiej temperaturze, aby nie dopuścić do wystąpienia tych ujemnych efektów. Z kolei powoduje to zmniejszenia prędkości wzrostu warstw i wydłużenie czasu procesu niezbędnego do uzyskania użytecznych głębokości warstw. Stosowanie azotowania gazowego do obróbki niskotemperaturowej stali austenitycznej wydaje się szczególnie korzystne. Rozkład temperatury podczas azotowania gazowego na powierzchni całego elementu, nawet o złożonych kształtach, jest jednorodny i w łatwy sposób kontrolowalny. Dlatego proces można prowadzić w wyższej temperaturze niż dla obróbki jonowej, pozwalającej na jego przyspieszenie. Ponadto azotowanie gazowe umożliwia łatwą kontrolę składu chemicznego atmosfery azotującej. Duża szybkość dyfuzji azotu w warstwie azotowanej stali austenitycznej umożliwia łatwą kontrolę jego zawartości przez sterowanie potencjałem azotowym atmosfery. Pozwala to na zwiększenie kinetyki wzrostu warstwy z jednoczesnym obniżeniem naprężeń wywołanych dużą zawartością azotu.

Wyniki przedstawionych badań własnych wskazują, że dla uzyskania warstwy azotowanej stali austenitycznej w procesie azotowania gazowego w obniżonej temperaturze nie jest konieczna aktywacja powierzchni plazmą i można stosować inne jej metody. Jednak zastosowanie rozpylania jonowego jako obróbki aktywacyjnej ma korzystny wpływ na kinetykę wzrostu warstwy azotowanej stali austenitycznej. Odpowiedni dobór gazu — wodoru i azotu oraz parametrów rozpylania pozwala otrzymać warstwy o niestandardowej morfologii składników mikrostrukturalnych. W skład takiej warstwy wchodzi np. niemagnetyczna warstwa amorficzna na powierzchni, poprawiająca właściwości tribologiczne.

Wyniki badań własnych były podstawą do opracowania schematu przebiegu procesu azotowania gazowego, ze wstępnym rozpylaniem jonowym (rys. 6.5). Określony zakres zmian parametrów technologicznych może stanowić podstawę do optymalizowania tego procesu.

Rozpylanie jonowe



Rys. 6.5. Schemat kształtowania warstwy azotowanej stali austenitycznej w zależności od warunków procesu azotowania gazowego ze wstępnym rozpylaniem jonowym

7. WNIOSKI

1. Niskotemperaturowe azotowanie gazowe ze wstępnym rozpylaniem jonowym umożliwia otrzymanie na stali austenitycznej warstw o składzie fazowym i morfologii składników mikrostrukturalnych takich jak podczas azotowania jonowego. Wyodrębniono trzy typy warstw azotowanych złożonych z:

— fazy γ_N^a i fazy γ_N^b

— tlenoazotków, fazy γ_N^b i fazy γ_N^a

— mieszaniny azotków żelaza i chromu z fazą γ_N^b oraz fazy γ_N^a .

2. Niemagnetyczna faza γ_N^a jest roztworem azotu i węgla w austenicie o sumarycznej zawartości tych pierwiastków do ok. 3,2% mas. Faza ta ma strukturę regularną o sieci płasko-centrowanej i wartości stałej sieciowej większej o ok. 4% w porównaniu ze stałą sieciową austenitu.

3. Magnetyczna faza γ_N^b powstaje w wyniku dyfuzyjnej przemiany fazowej i jej wzrost jest stymulowany dużymi stanami naprężeń własnych w austenicie — przyczyniającymi się do tworzenia w warstwie nanokryształów. Zawartość azotu w tej fazie wynosi od 7,6 do 18,9% mas., co w przybliżeniu odpowiada wzorowi stechiometrycznemu $M_{(1+x)}N$; gdzie $0 < x \leq 2$. Krystalizuje w strukturze regularnej o sieci płasko-centrowanej i stałej sieciowej większej o ok. 5—13% w porównaniu ze stałą sieciową austenitu.

4. Zastosowanie rozpylania o parametrach plazmy umożliwiającym nagrzanie do temperatury $> 400^\circ\text{C}$ dla azotu lub do temperatury $> 440^\circ\text{C}$ dla wodoru zapewnia uzyskanie w obszarze przypowierzchniowym podwarstwy nanokrystaliczono-amorficznej złożonej z azotku M_2N i tlenoazotków. Powstawania warstw o tego typu morfologii składników mikrostrukturalnych nie obserwuje się przy innych metodach aktywacji.

5. Wzrost warstw azotowanych zawierających fazę γ_N^b jest kontrolowany dyfuzją. W zakresie temperatury $400\text{—}500^\circ\text{C}$ wyróżniono dwa obszary kinetyki wzrostu warstwy o energii aktywacji 98 kJ/mol dla temperatury $< 440^\circ\text{C}$ i 148 kJ/mol dla temperatury $> 440^\circ\text{C}$.

6. Uprzywilejowany wzrost warstwy azotowanej na ziarnach austenitu o kierunku $\langle 100 \rangle$ prostopadłym do powierzchni azotowanej wynika z właściwości mechanicznych austenitu zależnych od kierunku krystalograficznego i/lub nierównomiernego usunięcia warstwy pasywnej podczas aktywacji powierzchni.

7. Budowa warstwy azotowanej stali austenitycznej otrzymanej w procesie azotowania gazowego zależy od:

— stopnia aktywacji powierzchni przed azotowaniem gazowym; skuteczność oczyszczenia powierzchni podczas rozpylania jonowego warunkują takie czynniki jak: parametry napięcia i natężenia determinujące temperaturę nagrzewania się warstw powierzchniowych, rodzaj gazu oraz szybkość podwyższania tej temperatury podczas rozpylania.

— warunków procesu azotowania; zawartość amoniaku w atmosferze azotującej wywiera decydujący wpływ na zawartość azotu w warstwie, a temperatura azotowania na budowę fazową warstwy.

8. Rozpylanie jonowe w wodorze jest procesem skuteczniejszym od innych metod aktywacji powierzchni — trawienia chemicznego czy fosforanowania. Pozwala uzyskać warstwy azotowane zawierające fazę γ_N^b przy znacznie (nawet kilkukrotnie) zmniejszonej zawartości amoniaku w atmosferze azotującej.

9. Uwzględniając kryterium praktycznego zastosowania warstw azotowanych stali austenitycznej, warstwy uzyskane w zakresie temperatury azotowania 400—515°C charakteryzują się najlepszymi właściwościami eksploatacyjnymi. Stwierdzono zwiększenie twardości o ok. 30—40% i około 10-krotny wzrost odporności na zużycie ściernie w porównaniu z warstwami złożonymi z azotków chromu i żelaza, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej odporności korozyjnej.

LITERATURA

- [1] Abrasonis G., Riviere J.P., Templier C., Declémy A., Muzard S., Pranevicius L., *A comparative study of ion beam nitriding of single-crystalline and polycrystalline 316L austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 196, s. 262—266.
- [2] Abrasonis G., Riviere J.P., Templier C., Muzard S., Pranevicius L., *Influence of surface preparation and ion flux on the nitriding efficiency of austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 196, s. 279—283.
- [3] Angelini E., Burdese A., de Benedetti B., *Ion-nitriding of austenitic stainless steel*, Metallurgical Science and Technology 1988, no 2, s. 33—39.
- [4] Anwand W., Parascandola S., Richter E., Brauer G., Coleman P.G., Moeller W., *Slow positron implantation spectroscopy of high current ion nitrided austenitic stainless steel*. Nucl. Instruments and Methods in Phys. Research B 1998, vol. 136—138, s. 768—772.
- [5] Babad-Zachrijapin A.A., Lagutkin M., *Strukturnye defekty v materialach obrabotanykh v tlejuščem razrjade*. MITOM 1976, vol. 7, s. 70—71.
- [6] Baczmański A., Wierzbowski K., Tarasiuk J., Lodini A., *Determination of residual stresses by diffraction method in anisotropic materials*. Archives of Metallurgy 1997, vol. 42, no 2, s. 173—188.
- [7] Baldwin M.J., Fewell M.P., Haydon S.C., Kumar S., Collins G.A., Short K.T., Tendys J., *RF-plasma nitriding of stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 98, s. 1187—1191.
- [8] Baldwin M.J., Kumar S., Priest J.M., Fewell M.P., Prince K.E., Short K.T., *Plasma-nitrided AISI-316 stainless steel examined by scanning electron microscopy and secondary ion mass spectrometry*. Thin Solid Films 1999, vol. 345, s. 108—112.
- [9] Baranowska J., *Surface quality of grey cast irons in the context of nitriding and oxygen-sulphur-nitriding*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 100—101, s. 271—275.
- [10] Baranowska J., Wysiecki M., *Influence of surface pretreatment on case formation during gaseous nitriding*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 125, s. 30—34.
- [11] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Cathode sputtering as a pre-treatment for gas nitriding*. Vacuum 2001, vol. 63, no 4, s. 517—522.
- [12] Baranowska J., *The effects of cathode sputtering on iron surface*. High Temperature Materials Processes 2002, vol. 6, no 3, s. 311—316.
- [13] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Increasing of gas nitriding kinetics via surface pre-treatment*. Surf. Coat. Techn. 2002, vol. 151—152, s. 534—539.
- [14] Baranowska J., *Nitride layer formation on chromium-nickel steel*. Materials Science Forum 2003, vol. 426—432, s. 1077—1082.
- [15] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Growth of Nitride layer after cathode sputtering*. Vacuum 2003, vol. 70, s. 293—297.
- [16] Baranowska J., *Characteristic of the nitrided layers on the stainless steel at low temperature*. Surf. Coat. Techn. 2004, vol. 180—181, s. 145—149.
- [17] Baranowska J., Szczeciński K., *S-O-N composite layers improving the wear resistance of the steel*. Surf. Coat. Techn. 2004, vol. 180—181, s. 97—101.
- [18] Baranowska J., *S-O-N diffusion coatings on grey cast iron*. Acta Metallurgica Slovaca, 2004, vol. 10, s. 957—960.
- [19] Baranowska J., Kusior E., Amigo V., Szczeciński K., *Surface modification of austenitic steel by low temperature plasma*. Vacuum 2005, vol. 78, s. 389—394.
- [20] 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.

- [21] Baranowska J., *Functional characteristic of nitrided layers on austenitic steel produced by gas nitriding*. Materials Science 2005, vol. 11, no 3, s. 226—229.
- [22] Baranowska J., Arnold B., *Corrosion resistance of nitrided layers on austenitic steel*. Surf. Coat. Techn. 2006, vol. 200, s. 6623—6628.
- [23] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Azotowanie stali wysokochromowych*. Inżynieria Materiałowa wrzesień—październik 1999, nr 5, s. 279—281.
- [24] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Azotowanie gazowe ze wstępną aktywacją powierzchni*. Inżynieria Materiałowa wrzesień—październik 2002, vol. 23, nr 5, s. 212—214.
- [25] Baranowska J., Szczeciński K., Amigo V., *Nitriding of sintered high chromium steel*. Inżynieria Materiałowa listopad-grudzień 2003, vol. 24, nr 6, s. 427—430.
- [26] Baranowska J., *Mikrostruktura warstw azotowanych na stali austenitycznej*. Inżynieria Materiałowa wrzesień—październik 2005, vol. 26, nr 5, s. 448—451.
- [27] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Controlling of the properties of the surface layer in the nitriding process by pre-preparation of the surface*. Int. Conf. Euromat 97, Maastricht 21—23 April 1997, s. 3/279—3/282.
- [28] Baranowska J., Szczeciński K., *The new method of surface treatment increasing the kinetics of nitriding*. Int. Conf. Euromat 98, Lizbona 22—24 July 1998, s. 329—334.
- [29] Baranowska J., Szczeciński K., *The improvement of surface quality for gas nitrided grey cast irons*. Int. Conf. Euromat 98, Lizbona 22—24 July 1998, s. 323—327.
- [30] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Activation of surface in gas nitriding*. 7th Int. Conf. On Shot Peening, ICSP 7, Warszawa 1999, s. 426—431.
- [31] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Nitriding of Cr and Cr-Ni steels*. Int. Conf. Euromat 99, Wydawnictwo P. Neuman, D. Allen, E. Teuckoff, Wiley-VCH, Monachium 1999, s. 171—175.
- [32] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Controlling of the properties of the surface layer in the nitriding process*. Int. Conf. Euromat 2000: Advances in mechanical behaviour plasticity and damage, Tours, France 7—9 Nov. 2000, s. 667—670.
- [33] Baranowska J., *Influence of cathode sputtering on upper surface of alpha-iron*. Int. Conf. On Electronic Materials, E-MRS IUMRS ICEM 2000, Strasbourg May 30—June 2 2000, A-36.
- [34] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Cathode sputtering as a pre-treatment for gas nitriding*. III Int. Symp.: Ion Implantation and other application of ions and electrons, ION'2000, June 12—15 2000, Kazimierz Dolny, s. 18.
- [35] Baranowska J., Szczeciński K., *Activation of the surface in the gaseous nitriding*. 2nd European Congress: Heat and Surface Treatment, Rimini 12—14 July 2001, s. 207—214.
- [36] Baranowska J., *Changes in the surface of iron after cathode sputtering*. Int. Conf. Euromat 2001, Rimini, 10—14 June 2001, s. 278.
- [37] Baranowska J., *Activation of the surface for gas nitriding*, Int. Workshop NATO ASI, Chemical Physics on thin film deposition processes for micro- and nano-technologies, Kaunas, 3—14 Sept. 2001.
- [38] Baranowska J., *Effet de la pulvérisation cathodique sur la surface de fer*. Troisième séminaire franco-polonais sur les plasmas dans l'espace et en laboratoire. Warszawa, 24—27 Sept. 2001, s. 25.
- [39] Baranowska J., *Some aspects of high chromium-nickel steel nitriding*, IV Int. Symp.: Ion Implantation and other application of ions and electrons ION 2002, Kazimierz Dolny, 10—13.06.2002, P 7.
- [40] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Growth of nitrided layers after cathode sputtering*. IV Int. Symp.: Ion Implantation and other application of ions and electrons ION 2002, Kazimierz Dolny, 10—13.06.2002, P 85.
- [41] Baranowska J., *Influence of the structure of upper surface of Fe on nitrogen mass transport and nitrided layer formation*. CIMTEC 2002-3rd Forum on New Materials, 2nd Int. Conference Mass and Charge transport in Inorganic Materials. Wyd. Techna Srl. 2003, s. 281—286.

- [42] Baranowska J., Amigo V., *Nitriding response of sintered stainless steel*. IX Congreso Nacional de Tratamientos Termicos y de Superficie, TRATERMAT 2003, San Sebastian, Maj 2003, s. 437—442.
- [43] Baranowska J., Amigo V., *Wear resistant nitride layers on sintered stainless steel*. Int. Conf. Euromat 2003, 1—5 Sept. 2003, Lausanne, Szwajcaria, s. F1-1336.
- [44] Baranowska J., Szczeciński K., *Oxy-Sulphur-Nitrided Layers obtained on the grey cast iron*. Int. Conf. Euromat 2003, 1—5 Sept. 2003, Lausanne, Szwajcaria, s. F4-1240.
- [45] Baranowska J., *Characteristic of oxy-sulphur-nitrided layers on sintered Fe-Mo alloys*. VIII Congreso Nacional de Materiales, Valencia 15—17.06.04, s. 603—608.
- [46] Baranowska J., Bielawski J., Szczeciński K., *Influence of plasma treatment on surface layer formation on ferritic and austenitic matrix*. VI Int. Conf.: Ion implantation and other applications of ions and electrons ION 2006, Kazimierz, 26—30.06.2006, s. 136.
- [47] Baranowska J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Znaczenie aktywacji dla procesu zarodkowania i wzrostu warstwy azotowanej*. Mat. Konf. Nowe Materiały — Nowe Technologie Materiałowe w przemyśle okrętowym i maszynowym, Swinoujście 10—13.09.1998, s. 277—282.
- [48] Baranowska J., Bielawski J., Szczeciński K., Wysiecki M., *Wzrost warstw azotowanych na stali ferrytyczno-austenitycznej*. Inżynieria Materiałowa maj—czerwiec 2006, vol. 27, no 3, s. 338—341.
- [49] Baranowska J., *Microstructural changes in the upper surface of austenitic steel induced by ion sputtering and gas nitriding*. Vacuum 2007, w druku.
- [50] Baranowska J., Franklin S.E., *Characterization of gas-nitrided austenitic steel with an amorphous/nanocrystalline top layer*. Int. Conf. NORDTRIB 2006, 7—9 June 2006, Helsingør; Wear 2007 (w druku).
- [51] Baranowska J., *Microstructural changes in upper surface of austenitic steel under low temperature plasma*. VI Int. Conf.: Ion implantation and other applications of ions and electrons ION 2006, Kazimierz, 26—30.06.2006, s. 134
- [52] Bielawski J., Baranowska J., Szczeciński K., *Protective Nitrided layers on ferrite-austenite chromium steel*, Materials Science. 2005, vol. 11, no. 3, s. 221—225.
- [53] Bielawski J., Baranowska J., Szczeciński K., *Microstructure and properties of layers on chromium steel*. Surf. Coat. Techn. 2006, vol. 200, s. 6572—6577.
- [54] Blawert C., Kalvelage H., Mordike B.L., Collins G.A., Short K.T., Jiraskova Y., Schneeweiss O., *Nitrogen and carbon expanded austenite produced by P13*. Surf. Coat. Techn. 2001, vol. 136, s. 181—187.
- [55] Blawert C., Mordike B.L., *Nitrogen plasma immersion ion implantation for surface treatment and wear protection of austenitic stainless steel X6CrNiTi1810*. Surf. Coat. Techn. 1999, vol. 116—119, s. 352—360.
- [56] 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.
- [57] Blawert C., Mordike B.L., Collins G.A., Short K.T., Tendys J., *Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 103—104, s. 240—247.
- [58] Blawert C., Mordike B.L. i in., *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.
- [59] Blawert C., Mordike B.L., Collins G.A., Short K.T., Tendys J., *Influence of process parameters on the nitriding of steels by plasma immersion ion implantation*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 103—104, s. 240—247.
- [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] Borges C.F.M., Hennecke S., Pfender E., *Decreasing chromium participation in AISI 304 stainless steel during the plasma nitriding process*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 123, s. 112—121.

- [62] Briglia Th., Terwagne G., Bodart F., Quaeysaegens C., D'Haen J., Stals L.M., *Study of nitrogen-implanted stainless steels by CEMS and TEM*. Surf. Coat. Techn. 1996, vol. 80, s. 105—108.
- [63] Brimhall J.L., Simonen E.P., *Stability of amorphous and crystalline phases in an irradiation environment*. Nuclear Instr. and Methods in Physics Research B 1986, vol. 16, s. 187—192.
- [64] 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.
- [65] Buchangen P., Bell T., *Simulation of the residual stress development in the diffusion layer of low alloy plasma nitrided steels*. Computational Materials Science 1996, vol. 7, s. 228—234.
- [66] Budny H., *Korelacja parametrów atmosfery azotującej z szybkością przenoszenia azotu przez granice gaz-faza stała*. Praca doktorska. Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1985.
- [67] Chang G.S., Son J.H., Kim S.H., Chae K.H., Whang C.N., Menhe E., Rie K.-T., Lee Y.P., *Electronic structures and nitride formation on ion-implanted AISI 304 L, austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1999, vol. 112, s. 291—294.
- [68] Christian J.W., *The theory of transformation in metals and alloys*. Pergamon, 2002.
- [69] Christiansen Th., Somers M.A.J., *Characterisation of low temperature surface hardened stainless steel*. Struers Journal of Metallography 2006, no 9, s. 1—17.
- [70] Christiansen Th., Somers M.A.J., *On the crystallographic structure of S-phase*. Scripta Materialia 2004, vol. 50, s. 35—37.
- [71] Collins G.A., Hutchings R., Short K.T., Tendys J., Li X., Samandi M., *Nitriding of austenitic stainless steel by plasma immersion ion implantation*. Surf. Coat. Techn. 1995, vol. 74—75, s. 417—424.
- [72] Cullity B.D., *Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN 1964.
- [73] 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. 174—175, 2003, 131—138.
- [74] Darbeida A., Saker A., Billard A., van Stebut J., *Optimization of the surface mechanical strength of AISI316L physically vapour deposited nitrogen doped coatings on AISI 316L substrates*. Surf. Coat. Techn. 1993, vol. 60, s. 434—440.
- [75] 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.
- [76] 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.
- [77] Fewell M.P., *X-ray diffractometry of expanded austenite, progress report for 1999*. Australian Institute of Nuclear Science and Engineering, Project no. 99/118.
- [78] 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. 131, s. 300—306.
- [79] 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.
- [80] Figueroa C.A., Wisnivesky D., Hammer P., Lacerda R.G., Droppa jr R., Marques F.C., Alvarez F., *A comprehensive nitriding study by low energy ion beam implantation on stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2001, vol. 146—147, s. 405—409.
- [81] Flis J., Mankowski J., Zakroczyński T., Bell T., Janosi S., Kolozsvary Z., Narowska B., *Surface films on plasma nitrided stainless steel subjected to passivation treatments*. Corrosion Science 1999, vol. 41, s. 1257—1272.
- [82] Flis J., Mankowski J., Zakroczyński T., *Elemental composition and corrosion resistance of plasma nitrided stainless steels*. Corrosion Science 2000, vol. 42, s. 313—327.
- [83] Flis J., Gajek A., *Impedance parameters of nitrided 304L stainless steel in an acidified sulphate solution*. J. Electroanalytical Chemistry 2001, vol. 515, s. 82—90.

- [84] Gavriliuk V., Berns T., *High nitrogen steels*. Berlin: Wydawnictwo Springer, 1999.
- [85] Gemma K., Kawakami M., Ueda H., Mihara C., *Effect of a plated Fe-Cr-Ni alloy layer for rapid nitriding of Invar*. J. Materials Science 1992, vol. 27, s. 3461—3466.
- [86] Gemma K., Kawakami M., *Enhancement of Nitriding rate in SUS304 Austenitic Stainless Steel under gas Nitriding*, High Temp. Materials and Processes. 1989, vol. 8, no 4, s. 205—216.
- [87] Gemma K., Tahara T., Kawakami M., *Effect of chromium content on remarkably rapid nitriding in austenitic Fe-Ni-Cr alloys*. J. Materials Science. 1996, vol. 31, s. 2885—2892.
- [88] Gnaser H., *Low-energy Ion Irradiation of Solid Surfaces*. Berlin: Wydawnictwo Springer-Verlag, 1999.
- [89] Guemmaz M., Mosser A., Grob J.J., Stuck R., *Sub-surface modifications induced by nitrogen ion implantation in stainless steel (SS316L). Correlation between microstructure and nanoindentation results*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 100—101, s. 353—357.
- [90] 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.
- [91] Hannula S.-P., Nenonen P., Hirvonen J.-P., *Surface structure and properties of ion-nitrided austenitic stainless steel*. Thin Solid Films 1989, vol. 181, no 1—2, s. 343—350.
- [92] 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.
- [93] 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.
- [94] Jasiński J., Wojtal A., Jeziorski L., Radecki A., Ucieklak S., *Wpływ mechanicznej aktywacji powierzchni stali 4H13 na chropowatość po azotowaniu jonowym i gazowym*. Inżynieria Materiałowa. listopad—grudzień 2003, vol. 24, nr 6, s. 501—504.
- [95] Jiraskova Y., Brauer G., Schneeweiss O., Blawert C., Anwand W., Coleman P.G., *The migration of defects and nitrogen atoms in nitrided surface layers of austenitic stainless steel followed by microscopic methods*. Applied Surface Science 2002, vol. 194, s. 145—149.
- [96] Jiraskova Y., Svoboda M., Schneeweiss O., Zak T., *Structural properties of austenitic stainless steel in the initial state and after rf plasma nitriding*. Czechoslovak Journal of Physics. Suppl. A. 2002, vol. 52, s. 61—64.
- [97] Kappaganthu S.R., Sun Y., *Formation of an MN-type cubic nitride phase in reactively sputtered stainless steel-nitrogen films*. J. Crystal Growth. 2004, vol. 267, s. 385—393.
- [98] Karaman I., Sehitoglu H., Maier H.J., Chulyakov Y.I., *Competing mechanism and modelling of deformation in austenitic stainless steel single crystals with and without nitrogen*. Acta Mater. 2001, vol. 49, s. 3919—3933.
- [99] Kliauga A.M., *Randschichtbeeinflussung von ferritisch-austenitischen Chrom-Nickel-Stählen durch Stickstoffeinsatz*. Doctor Thesis. Wydawnictwo: Universitat Bochum, Ruhr 1997.
- [100] Kliauga A.M., Pohl M., *Effect of plasma nitriding on wear and pitting corrosion resistance of X2CrNiMoN 22 5 3 duplex stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 96, s. 1205—1210.
- [101] Kliauga A.M., *A layer growth mechanism proposed on studies on a gas nitrided AISI 316 L austenitic stainless steel*. Steel Research. 1998, vol 69, no 3, s. 102—106.
- [102] Kochmański P., Nowacki J., *Activated gas nitriding of 17-4 PH stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2006, vol. 200, s. 6558—6562.
- [103] Kochmański P., Nowacki J., *Geometria i struktura warstwy azotowanej na stali nierdzewnej utwardzanej wydzieleniowo*. Inżynieria Materiałowa. 2003, vol. 24, nr 6, s. 513—515.
- [104] Kumar S., Baldwin M.J., Fewell M.P., Haydon S.C., Short K.T., Collins G.A., Tendys J., *The effect of hydrogen on the growth of the nitrogen layer in r.f.-plasma-nitrided austenitic stainless steel AISI 316*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 123, s. 29—35.

- [105] Kuwahara H., Matsuoka H., Takada J., Kikuchi S., Tomii Y., Takayama T., *Ammonia gas nitriding of Fe-18Cr-9Ni alloy at lower than 823 K*. J. Materials Science. 1990, vol. 25, s. 4120—4124.
- [106] Lahtin J.M., *Oxynitriding*. MITOM. 1994, no 8, s. 2—5.
- [107] 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.
- [108] Lebrun J.-P., Michel H., Gantois M., *Nitruration par bombardement ionique des acieres inoxydables 18-10*. Memoires Scientifiques Rev. Metallurg. 1972, vol. LXIX, no 10, s. 727—738.
- [109] Lei M.K., Zhu X.M., *Chemical state of nitrogen in high nitrogen face-centred-cubic phase formed on plasma source ion nitrided austenitic stainless steel*. J. Vacuum Sci. Techn. A: Vacuum, Surface and Films. 2004, vol. 22, no 5, s. 2067—2070.
- [110] Lei M.K., Zhang Z.L., *Nitrogen induced h.c.p. martensite formation in plasma source ion nitrided austenitic stainless steel*. J. At. Sci. Let. 1997, vol. 16, s. 1567—1569.
- [111] Lei M.K., Zhang Z.L., Zhu X.M., *Effects of nitrogen-induced h.c.p. martensite formation on corrosion resistance of plasma source ion nitrided austenitic stainless steel*. J. Mat. Sci. Let. 1999, vol. 18, s. 1537—1538.
- [112] Lei M.K., Zhu X.M., *Plasma-based low-energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 193, s. 22—28.
- [113] Leigh S., Samandi M., Collins G.A., Short K.T., Martin P., Wielunski L., *The influence of ion energy on the nitriding behaviour of austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1996, vol. 85, s. 37—43.
- [114] Li C.X., Bell T., *Corrosion properties of active screen plasma nitrided 316 austenitic stainless steel*. Corrosion Science. 2004, vol. 46, s. 1527—1547.
- [115] Li X., Samandi M., Dunne D., Hutchings R., *Evolution of the microstructure of austenitic stainless steel nitrogen implanted at elevated temperatures*. Surf. Coat. Techn. 1995, vol. 71, s. 175—181.
- [116] Li X., Samandi M., Dunne D., Collins G., Tendys J., Short K., Hutchings R., *Cross-sectional transmission electron microscopy characterisation of plasma immersion ion implanted austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1996, vol. 85, s. 28—36.
- [117] 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.
- [118] Li X.Y., Sun Y., Bell T., *The stability of the nitrogen S-phase in austenitic stainless steel*. Z. Metallkd. 1999, vol. 90, no 11, s. 901—907.
- [119] Liang W., Xu X., Xu Jiujun, Yaquin S., *Characteristic of low pressure plasma arc source ion nitrided layer on austenitic stainless steel at low temperature*. Thin Solid Films. 2001, vol. 391, s. 11—16.
- [120] Lin Jean Fin, Chen Kuan Wei, Wei Chin Chung, Ai Chi-Fong., *The effect of differing nitrogen implantation conditions on penetration depth, mechanical properties and tribological behaviour of plasma-nitrided AISI 304 stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 197, s. 28—38.
- [121] Lo N.L., Siew L.W., *Residual stress profiles of plasma nitrided steels*. Surf. Eng. 1999, vol. 15, no 2, s. 137—142.
- [122] Maendl S., Rauschenbach B., *Comparison of expanded austenite and expanded martensite formed after nitrogen PIII*. Surf. Coat. Techn. 2004, vol. 186, s. 277—281.
- [123] Maendl S., Gunzel R., Richter E., Mooler W., *Nitriding of austenitic stainless steel using plasma immersion ion implantation*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 100—101, s. 372—376.
- [124] Maendl S., Rauschenbach B., *Nitrogen diffusion in austenitic stainless steel and the formation of expanded austenite*. Def. Diffusion Forum. vol. 2001, vol. 188—190, s. 125—136.
- [125] Maendl S., Rauschenbach B., *Concentration dependent nitrogen diffusion coefficient in expanded austenite formed by ion implantation*. J. Applied Physics. 2002, vol. 91, no 12, s. 9737—9742.
- [126] Maendl S., Scholze F., Neumann H., Rauschenbach B., *Nitrogen diffusivity in expanded austenite*. Surf. Coat. Techn. 2003, vol. 174—175, s. 1191—1195.

- [127] Maendl S., Gunzel R., Richter E., Moller W., Rauschenbach B., *Annealing behaviour of nitrogen implanted stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 128—129, s. 423—428.
- [128] Maendl S., Rauschenbach B., *Anisotropic strain in nitrided austenitic stainless steel*. J. Applied Physics. 2000, vol. 88, no 6, s. 3323—3329.
- [129] Mańczak K., *Technika planowania eksperymentu*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe WNT 1976.
- [130] Marchev K., Cooper C.V., Blucher J.T., Giessen B.C., *Condition for the formation of a martensitic single-phase compound layer in ion-nitrided 316 L austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 99, s. 225—228.
- [131] 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.
- [132] Menthe E., Rie K.-T., *Further investigation of the structure and properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. Surf. Coat. Techn. 1999, vol. 116—119, s. 199—204.
- [133] Menthe E., Bulak A., Olfe J., Zimmermann A., Rie K.-T., *Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 133—134, s. 259—263.
- [134] Menthe E., Rie K.-T., Schultze J.W., Simson S., *Structure and properties of plasma nitrided stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1995, vol. 74—75, s. 412—416.
- [135] Mitchell D.R.G., Attard D.J., Collins G.A., Short K.T., *Characterisation of PI3 and RF plasma nitrided austenitic stainless steels using plan and cross-sectional TEM techniques*. Surf. Coat. Techn. 2003, vol. 165, s. 107—118.
- [136] Moller W., Parascandola S., Telbizowa T., Gunzel R., Richter E., *Surface processes and diffusion mechanisms of ion nitriding of stainless steel and aluminium*. Surf. Coat. Techn. 2001, vol. 136, s. 73—79.
- [137] Muratore C., Leonhardt D., Walton S.G., Blackwell D.D., Fernsler R.F., Meger R.A., *Low-temperature nitriding of stainless steel in an electron beam generated plasma*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 191, s. 255—262.
- [138] Okumiya M., Tsunekawa Y., i in., *Oxynitriding of low carbon steel in N₂-NH₃-CO₂ atmosphere*. J. Jap. Inst. Met. 1995, vol. 59, no 2, s. 177—182.
- [139] Noyan I.C., Cohen J.B., *Residual stress*. Berlin: Wydawnictwo Springer 1987.
- [140] Olkovoï L.S., Yudin I.K., i in., *Carbonitriding of oxidized surfaces*. Metal Sci. Heat Treat. 1984, vol. 26, no 3—4, s. 187—190.
- [141] Ozturk O., Williamson D.L., *Thermal stability of the high N solid solution layer on stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2002, vol. 158—159, s. 288—294.
- [142] 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.
- [143] 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.
- [144] Parascandola S., Moeller W., Williamson D.L., *The nitrogen transport in austenitic stainless steel at moderate temperature*. Appl. Phys. Lett. 2000, vol. 76, no 16, s. 2194—2196.
- [145] Pelletier H., Mille P., Cornet A., Grob J.J., Stoquert J.P., Muller D., *Effects of high energy nitrogen implantation on stainless steel microstructure*. Nuclear Instr. Methods in Physics Research B. 1999, vol. 148, s. 824—829.
- [146] Pranevicius L., Templier C., Riverer J.P., Meheust P., Pranevicius L.L., *On mechanism of ion nitriding of an austenitic stainless steel*. Surf.Coat.Tech. 2001, vol. 135, s. 250—257.
- [147] Priest J.M., Baldwin M.J., Fewell M.P., Haydon S.C., Collins G.A., Short K.T., Tendys J., *Low pressure r.f. nitriding of austenitic stainless steel in an industrial-style heat-treatment furnace*. Thin Solid Films. 1999, vol. 345, s. 113—118.

- [148] Priest J.M., Baldwin M.J., Fewell M.P., *The action of hydrogen in low-pressure r.f.-plasma nitriding*. Surf. Coat. Techn. 2001, vol. 145, s. 152—163.
- [149] *Przebieg technologicznego azotowania jonowego*. Instrukcja do stanowiska jonizacyjnego. Bumar Stargard.
- [150] Randal V., *Introduction to texture analysis; microtexture, microtexture, and orientation mapping*. Wydawnictwo: Gordon and Breach Science Publisher, 2000.
- [151] Randall N.X., Renevier N., Michel H., Collignon P., *Correlation between processing parameters and mechanical properties as a function of substrate polarisation and depth in a nitrided 316L stainless steel using nanoindentation and scanning force microscopy*. Vacuum. 1997, vol. 48, no 10, s. 849—855.
- [152] Renevier N., Czerwec T., Collignon P., Michel H., *Diagnostic of arc discharges for plasma nitriding by optical emission spectroscopy*. Surf. Coat. Techn. 1998, vol. 98, s. 1400—1405.
- [153] Renevier N., Collignon P. Michel H., Czerwec T., *Low temperature nitriding of AISI 316 L, stainless steel and titanium in a low pressure arc discharge*. Surf. Coat. Techn. 1999, vol. 111, s. 128—133.
- [154] Rives-Gabet Ch., *Etude de l'oxidation en phase gazeuse Ar-O₂-H₂ de l'Inconel 690, à basse pression et en condition de post-décharge en flux. Evaluation comparée du traitement vis-à-vis de la corrosion généralisée de l'alliage en eau pressurisée à 320°C*. Praca Doktorska. Wydawnictwo Institute National Polytechnique de Lorraine, Nancy 2001.
- [155] Roux T., Saker A., Leroy C., Franz C., Michel H., *Mecanismes de nitruration a basse temperature des aciers inoxydables austenitiques dans des plasmas azote-hydrogene*. Traitement Thermique. 1994, vol. 278, s. 61—65.
- [156] Ryumshina T.A., Illyashenko S.P., *Study of stress and strain field in an infinite plate exposed to hydrogen diffusion*. Int. J. Hydrogen Energy. 1999, vol. 24, s. 825—828.
- [157] Rzepkowski A., Gawroński Z., Klimek L., *Własności tribologiczne stali trudno azotowalnych poddanych azotowaniu*. Inżynieria Materiałowa. 2005, vol. XXVI, nr 5, s.452—453.
- [158] 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.
- [159] Sahara M., Sato T., Ito S., Akashi K., *Rf plasma nitriding of pure iron and stainless steel*. Mat. Chem. Physic. 1998, vol. 54, s. 123—126.
- [160] Sahu A., Nayak B.B., Panigrahi N., Acharya B.S., Mohanty B.C., *DC extended arc plasma nitriding of stainless and high carbon steel*. J. Mat. Sci. 2000, vol. 35, s. 71—77.
- [161] Samandi M., *Current status of hybrid plasma processing of austenitic stainless steel*, Surf. Eng. 1995, vol. 11, no 2, s. 156—159.
- [162] Samandi M., Shedden A., Bell T., Collins G.A., Hutchings R., Tendys J., *Significance of nitrogen mass transfer mechanism on the nitriding behaviour of austenitic stainless steel*. J. Vac. Sci. Techn. B. 1994, vol. 12, no 2, s. 935—939.
- [163] Senczyk D., *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach stanów naprężenia i własności sprężystych*. Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej 1995.
- [164] Shankar P., Sundararaman D., Ranganathan S., *Clustering and ordering of nitrogen in nuclear grade 316LN austenitic stainless steel*. J. Nuclear Materials. 1998, vol. 254, s. 1—8.
- [165] Sienz S., Maendl S., Rauschenbach B., *In situ stress measurements during low-energy nitriding of stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2002, vol. 156, 185—189.
- [166] Skrzypek S.J., *Nowe możliwości pomiaru makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania*. Kraków: Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne 2002.
- [167] Sobiecki J.R., Kazior J., Wierzczoń T., *Niskotemperaturowe azotowanie jarzeniowe spiekanej stali austenitycznej*. Inżynieria Materiałowa. 2005, nr 5, s. 434—435.

- [168] Sommers M.A.J., Christiansen T., Moller P., *Case hardening of stainless steel*. Dania. Opis dodatkowy patentu DK174707 B1 i PCT/DK03/00497.
- [169] Somers M., Christiansen T., *Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment*. J. Phase Equilibria and Diffusion. 2005, vol. 26, no. 5, s. 520—528.
- [170] Sun Y., Bell T., Kolosvary Z., Flis J., *The response of austenitic stainless steels to low-temperature plasma nitriding*. Heat Treatment of Metals. 1999, vol. 1, s. 9—16.
- [171] 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.
- [172] Szczeciński K., *Wpływ stanu powierzchni i składu atmosfery na kinetykę procesu azotowania*, Int. Conf. Poznań-Kolobrzeg 1987, s. 257—261.
- [173] Szczeciński K., Baranowska J., Wysiecki M., Bielawski J., *Charakterystyka warstw tleno-siarko-azotowanych*. Inżynieria Materiałowa. 2005, vol. 24, nr 5, s. 470—473.
- [174] Tarasiuk J., Gebert Ph., Bacroix B., *Estimation of recrystallized volume fraction from EBSD data*. Acta Materialia. 2002, vol. 50, s. 1467—1477.
- [175] Tarasiuk J., Wierzbowski K., Baczmanski A., *Non-destructive analysis of crystallographic texture heterogeneity*, Philosophical Magazine A. 1998, vol. 78, no 4, s. 819—834.
- [176] Terwagne G., Colaun 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.
- [177] Trojanowski J., Nakonieczny A., Wierchoń T., Kamiński M., *Low-temperature nitriding of austenitic stainless steel under glow discharge conditions*. SAE International Off-Highway Congress, Las Vegas, March 19—21, 2002, Nevada, s. 1—7.
- [178] Tsubouchi Nobuteru, Yoshiaki Mokuno, Akiyoshi Chayahara, Yuji Horino., *Nitrogen diffusion in stainless steel during irradiation with mass-selected low-energy N⁺ ion beams*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 196, s. 271—274.
- [179] Tsujikawa M., Yamauchi N., Ueda N., Sone T., Hirose Y., *Behaviour of carbon in low temperature plasma nitriding layer of austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2005, vol. 193, s. 309—313.
- [180] Wang L., *Surface modification of AISI 304 austenitic stainless steel by plasma nitriding*. Applied Surface Science. 2003, vol. 211, s. 308—314.
- [181] Wang L., Sun J., Xu X., *Low pressure arc source ion nitriding compared with glow-discharge plasma nitriding of stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2001, vol. 145, s. 31—37.
- [182] Wang L., Xu X., Yu Z., Hei Z., *Low pressure plasma arc source ion nitriding of austenitic stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 124, s. 93—96.
- [183] Wang L., Xu B., Yu Z., Shi Y., *The wear and corrosion properties of stainless steel nitrided by low-pressure plasma-arc source ion nitriding at low temperatures*. Surf. Coat. Techn. 2000, vol. 130, s. 304—308.
- [184] Warren B.E., *X-ray diffraction*. New York: Wydawnictwo Addison-Wesley 1969.
- [185] Wei R., Vajo J.J., Matossian J.N., Wilbur P.J., Davis J.A., Williamson D.L., Collins G.A., *A comparative study of beam ion implantation, plasma ion implantation and nitriding of AISI 304 stainless steel*. Surf. Coat. Techn. 1996, vol. 83, s. 235—242.
- [186] Wilhartitz P., Dreer S., Ramminger P., *Can oxygen stabilize chromium nitride? – Characterization of high temperature cycled chromium oxynitride*. Thin Solid Films. 2004, vol. 447—448, s. 289—295.
- [187] 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.
- [188] Williamson D.L., Ozturk O., Glick S., Wei R., Wilbur P.J., *Microstructure of ultra high dose nitrogen-implanted iron and stainless steel*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 1991, vol. 59/60, s. 737—741.

- [189] 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.
- [190] 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.
- [191] Xia Yanqiu, Hu Junhong, Zhou Feng, Lin Yimin, Qiao Yulin, Xu Tao., *Friction and wear behaviour of plasma nitrided 1Cr18Ni9Ti austenitic stainless steel under lubrication conditions*. Mat. Sci. and Eng. A. 2005, vol. 402, s. 135—141.
- [192] 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.
- [193] Xu X., Yu Zh., 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.
- [194] 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.
- [195] Yakubtsov I.A., Ariapour A., Perovic D.D., *Effect of nitrogen on stacking fault energy of f.c.c. iron-based alloys*. Acta Mater. 1999, vol. 47, no 4, s. 1271—1279.
- [196] 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.
- [197] Zhao Ch., 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.

STRESZCZENIE

Niskotemperaturowe azotowanie stali austenitycznej

W pracy przedstawiono kompleksową analizę zjawisk zachodzących podczas niskotemperaturowego ($< 500^{\circ}\text{C}$) azotowania gazowego ze wstępnym rozpylaniem jonowym. Pierwsza część pracy obejmuje analizę stanu zagadnienia i przedstawia istniejące hipotezy dotyczące budowy i wzrostu warstw azotowanych zawierających fazę γ_{N} . Istniejące w literaturze modele oparte przede wszystkim na badaniach procesów azotowania jonowego, podane zostały krytycznej analizie opartej na wynikach badań własnych dotyczących obróbki gazowej. Pozwoliło to na sformułowanie celu pracy i opracowanie planu badań przedstawionego w rozdziale 3. W rozdziale 4. omówiono metodykę badań obejmującą badanie wpływu parametrów wstępnego rozpylania jonowego (rodzaju gazu rozpylającego, wartości napięcia i natężenia) oraz warunków azotowania gazowego (temperatury i składu atmosfery azotującej). Otrzymane warstwy poddano badaniom mikrostrukturalnym oraz badaniom właściwości eksploatacyjnych. Wyniki przedstawiono w rozdziale 5. Omówiono wpływ parametrów rozpylania na mikrostrukturę i morfologię składników strukturalnych warstw azotowanych stali austenitycznej. Przeanalizowano wpływ orientacji krystalograficznej ziaren podłoża na konstytuowanie warstwy zawierającej magnetyczną fazę γ_{N} . Porównano wyniki badań do danych literaturowych dotyczących warstw azotowanych jonowo. Efektywność rozpylania jonowego oceniono przez porównanie z innymi metodami aktywacji powierzchni. Określono wpływ warunków obróbki gazowej na budowę fazową oraz kinetykę wzrostu warstw azotowanych. Wyznaczono podstawowe charakterystyki użytkowe otrzymanych warstw azotowanych (twardość, szybkość zużycia ściernego, odporność korozyjna) i porównano je z warstwami azotowanymi w temperaturze powyżej 500°C .

Analiza wyników badań przedstawiona w rozdziale 6. pozwoliła na postawienie hipotezy dotyczące mechanizmu wzrostu warstwy azotowanej na stali austenitycznej podczas niskotemperaturowego azotowania. Sklasyfikowano typowe warstwy azotowane otrzymywane podczas azotowania stali austenitycznej. Ponadto omówiono praktyczne aspekty wykorzystania niskotemperaturowego azotowania gazowego oraz wskazano podstawowe parametry wpływające na kształtowanie warstwy azotowanej i jej właściwości użytkowych.

ABSTRACT

Low temperature nitriding of stainless steel

The monograph presents a complex analysis of phenomena occurring during low temperature (below 500°C) gas nitriding with ion sputtering used as an activating pre-treatment. The state-of-the art analysis is presented in the first part of the book, where current hypotheses concerning the composition and growth of nitrided layers composed of γ_N phase are discussed. The existing models of nitriding mainly concern plasma processes and they are critically analysed in chapter 2 on the basis of the author's own research into gas nitriding. It enabled the author to define her goals and draw an agenda of the research to be carried out. The goals are presented in chapter 3 together with the research plan. Chapter 4 presents the methodology to be used in the investigations, which includes studies on the parameters of ion treatment (type of sputtering gas used, current density and voltage) and gas nitriding processes (temperature and nitriding atmosphere composition).

The properties of microstructure and layers were also investigated and the results are presented in chapter 5. The influence of sputtering parameters on the microstructure of the nitrided layers is discussed. Moreover, the importance of crystallographic orientation of austenitic matrix for γ_N phase growth is analysed. The results were compared with those for ion nitriding already presented in literature. The effectiveness of ion sputtering is compared with other activation techniques. The influence of gas treatment parameters on phase composition as well as on the growth kinetics of the nitrided layers is evaluated. The main functional characteristic of the layers are measured (hardness, wear and corrosion resistance) and compared with layers nitrided above 500°C.

The discussion of the results presented in chapter 6 allows to formulate a new hypothesis concerning the mechanisms of the growth of nitrided layer on austenitic steel. Additionally, typical microstructures of nitrided layers are classified. Moreover, the aspects of practical applications of low temperature nitrided layers are presented together with technologically important parameters of nitriding process.

ZUSAMMENFASSUNG

Niedrigtemperaturnitrieren austenitischer Stähle

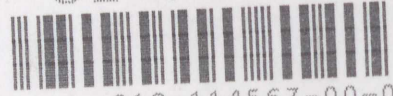
In der Arbeit wurde eine komplexe Analyse von Erscheinungen dargestellt, die während des Niedrigtemperaturgasnitrierens ($< 500^{\circ}\text{C}$) mit vorangehender Ionenstrahlzerstäubung auftreten. Der erste Teil der Arbeit beinhaltet die Problemanalyse und präsentiert existierende Hypothesen hinsichtlich der Beschaffenheit und des Wachstums von den die γ_{N} — Phase enthaltenden Nitrierschichten. Die in der Literatur beschriebenen Modelle, die überwiegend auf Untersuchungen von Prozessen des Ionennitrierens basieren, wurden auf Grundlage der Ergebnisse von eigenen Untersuchungen im Bereich der Gasbehandlung kritisch analysiert. Dies erlaubte das Formulieren von Zielen der Arbeit als auch das Erarbeiten des im Kapitel 3 vorgestellten Forschungsplanes. Im Kapitel 4 wurde die Forschungsmethodik besprochen, die sowohl das Untersuchen des Einflusses von Parametern der vorangehenden Ionenstrahlzerstäubung (Art des zerstäubenden Gases, Spannungs- und Stromstärke) als auch die Bedingungen von Gasnitrieren (Temperatur und die Zusammensetzung der Nitrieratmosphäre) umfasst. Die erzielten Schichten wurden den Mikrostrukturuntersuchungen und den Untersuchungen von Gebrauchseigenschaften unterzogen. Die Ergebnisse wurden im Kapitel 5 dargestellt. Es wurde der Einfluss von Zerstäubungsparametern auf die Mikrostruktur und die Morphologie von strukturellen Bestandteilen der Nitrierschichten des austenitischen Stahls behandelt. Es wurde der Einfluss der Gefügestruktur des Untergrunds auf die Ausbildung der die magnetische Phase γ_{N} enthaltenden Schicht analysiert. Die erzielten Forschungsergebnisse wurden mit den Literaturangaben hinsichtlich der Ionennitrierschichten verglichen. Die Effektivität der Ionenzerstäubung wurde durch den Vergleich mit anderen Methoden der Oberflächenaktivierung bewertet. Es wurde der Einfluss der Bedingungen der Gasbehandlung auf das Phasengefüge und die Kinetik des Wachstums von Nitrierschichten bestimmt. Es wurden grundlegende Gebrauchseigenschaften von erzielten Nitrierschichten bestimmt (Härte, Verschleißgeschwindigkeit, Korrosionsbeständigkeit) und mit Eigenschaften von Schichten verglichen, die in der Temperatur über 500°C nitriert wurden.

Die im Kapitel 6 dargestellte Analyse von Forschungsergebnissen erlaubte das Aufstellen einer Hypothese über den Wachstumsmechanismus der Nitrierschicht auf dem austenitischen Stahl während des Niedrigtemperaturnitrierens. Es wurden typische Nitrierschichten klassifiziert die beim Nitrieren vom austenitischen Stahl erzielt werden. Darüber hinaus wurden praktische Aspekte der Ausnutzung des Niedrigtemperaturgasnitrierens besprochen als auch Grundparameter angezeigt, die das Ausbilden der Nitrierschicht und deren Gebrauchseigenschaften beeinflussen.

201 -

Biblioteka Główna
Politechniki Szczecińskiej

CZ-P.16343



013-114567-00-0

