POLISH ACADEMY OF SCIENCES - COMMITTEE OF MATERIALS SCIENCE
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Conference Proceedings
12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Wybrane własności stali 50H21G9N4 poddanej procesowi azotowania jarzeniowego

Z. Bogdanowicz[a], S. Kowalczyk[a], A. Patejuk[a], J.R. Sobiecki[b]

[a]Wydział Mechaniczny, Wojskowa Akademia Techniczna

[b]Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska

W pracy zbadano podstawowe własności mechaniczne stali zaworowej 50H21G9N4 z modyfikowaną warstwą wierzchnią wytworzoną po azotowaniu jarzeniowym. Określono wytrzymałość statyczną, udarność i odporność na zużycie przez tarcie, a także wytrzymałość zmęczeniową z przedstawieniem przebiegu pękania. Przeprowadzone wyniki badań potwierdziły możliwość zastosowania tej technologii w procesach modyfikacji warstwy wierzchniej zaworów wylotowych stosowanych w silnikach spalinowych.

1. WPROWADZENIE

W ostatnich latach obserwuje się tendencję wzrostu zainteresowania nad kształtowaniem właściwości użytkowych metodami obróbki cieplno-chemicznej. Przykładowo, w krajach o wysokim stopniu rozwoju technologicznego azotowanie jarzeniowe stanowi około 70% realizowanych obróbek cieplno-chemicznych. Główne zalety azotowania jarzeniowego w porównaniu z metodą konwencjonalną to skrócenie czasu azotowania, zastąpienie amoniaku mieszaniną H_2 i N_2, możliwość regulacji składu fazowego warstw azotowanych, a także obróbka detali o skomplikowanych kształtach i zachowanie gładkości powierzchni obrabianych detali [1, 2].

Dalszy rozwój azotowania jarzeniowego to przede wszystkim jego modyfikacje m in. procesy węgloazotowania, tlenoazotowania, czy też realizacja procesów przy zastosowaniu plazmy generowanej zasilaniem impulsowym o wysokiej częstotliwości. Procesom tym poddawana jest między innymi, także stal austenityczna wysoko-chromowa, która charakteryzuje się znaczą odpornością korozyjną. Prace koncentrują się na podwyższeniu twardości i odporności na zużycie przy zachowaniu bardzo dobrej odporności korozyjnej [3].

Do tej pory w literaturze oraz dostępnych opracowaniach technologicznych nie spotyka się opracowań dotyczących azotowania jarzeniowego stali austenitycznej 50H21G9N4. W praktyce przemysłowej stosuje się natomiast azotowanie kąpielowe stali zaworowych, głównie ze względów ekonomicznych. Negatywnym czynnikiem w tym procesie jest duża szkodliwość związków chemicznych (m.in. cyjanków), które posiadają negatywny wpływ na ludzi i otaczające środowisko. Zastąpienie azotowania kąpielowego jarzeniowym pozwoli wyeliminować te uciążliwości oraz zagwarantuje bardzo dużą powtarzalność procesu [4].

Można się liczyć z tym, że procesy te będą wykorzystywać inne metody umożliwiające realizację procesów dyfuzyjnych np. z wykorzystaniem procesów przy zastosowaniu plazmy generowanej zasilaniem impulsowym o wysokiej częstotliwości [5,6].

W niniejszej pracy zbadano podstawowe własności mechaniczne takie jak: wytrzymałość statyczną, udarność i odporność na zużycie przez tarcie, a także wytrzymałość zmęczeniową z przedstawieniem przebiegu pękania.

Postawiono tezę, zgodnie, z którą wytworzenie warstwy powierzchniowej przy użyciu azotowania jarzeniowego na elementach wykonanych ze stali zaworowej pozwoli na wzrost ich własności mechanicznych oraz zwiększenie ich trwałości.

2. METODYKA BADAŃ

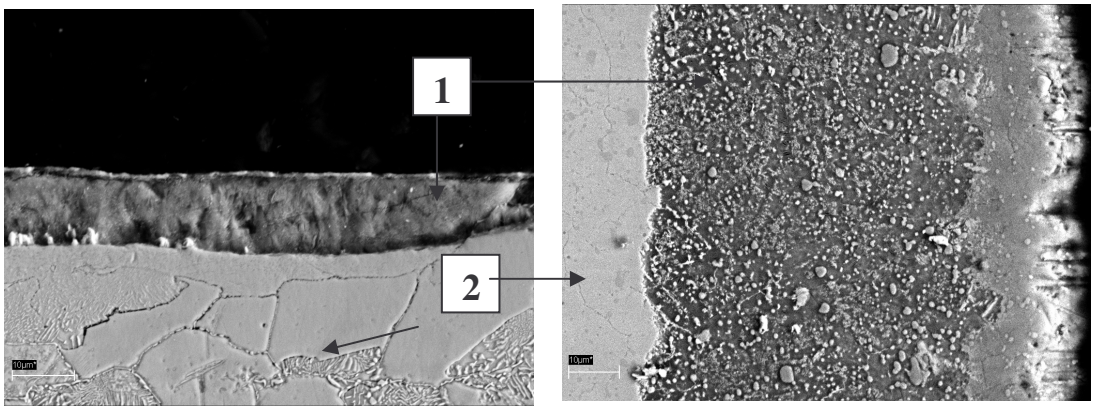
Do badań zastosowano stal austenityczną 50H21G9N4 o składzie chemicznym (0,47-0,57%C, 8-11%Mn, 21-22%Cr 3,25-4,5%Ni, reszta Fe). Na próbkach z badanej stali przeprowadzono proces azotowania jarzeniowego w temperaturze 550°C w atmosferze azotu i wodoru stosując rozpylanie katodowe podczas nagrzewania wsadu. Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone na przekrojach poprzecznych (zgłady prostopadłe i skośne) przy użyciu mikrotwardościomierza automatycznego Shimadzu. Obserwacje struktur przeprowadzono na mikroskopie optycznym Neophot oraz skaningowym LEO 435VPi. Skład chemiczny w mikroobszarach wyznaczono na mikroskopie skaningowym wyposażonym w przystawkę LINK ISIS 300 firmy OXFORD służący do mikroanalizy chemicznej. Badania właściwości mechanicznych ($R_{0,2}$, R_m) przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron. Odporność na zużycie w warunkach tarcia przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych w układzie trzpień-tarcza na maszynie tarciowej T-11. Przyjęto następujące warunki badania: tarczka – żeliwo szare niskostopowe, trzpień – materiał badany, prędkość ślizgania 0.4 m/s, nacisk 3 MPa, temperatura otoczenia 20°C, tarcie technicznie suche. W czasie pomiarów w sposób ciągły rejestrowano siłę tarcia, temperaturę w obszarze węzła tarcia oraz liniową zmianę wymiarów skojarzenia. Pozwoliło to na wyznaczenie liniowego zużycia skojarzenia przy uwzględnieniu rozszerzalności termicznej wywołanej zmianą temperatury współpracujących materiałów. Poprawkę na zmianę wymiarów wyznaczano każdorazowo podczas chłodzenia badanego skojarzenia po zakończeniu procesu tarcia.

Badania trwałości zmęczeniowej próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 obrobionych cieplnie według technologii produkcyjnej i azotowanych przeprowadzono na pulsatorze hydraulicznym Instron 8502. Badaniom poddano próbki cylindryczne o średnicy 8mm i długości 100mm. Zastosowano odzerowo-tętniące obciążenie próbek z częstotliwością zmian równą 20Hz. Naprężenie maksymalne cyklu zmieniano od 800 do 1000MPa.

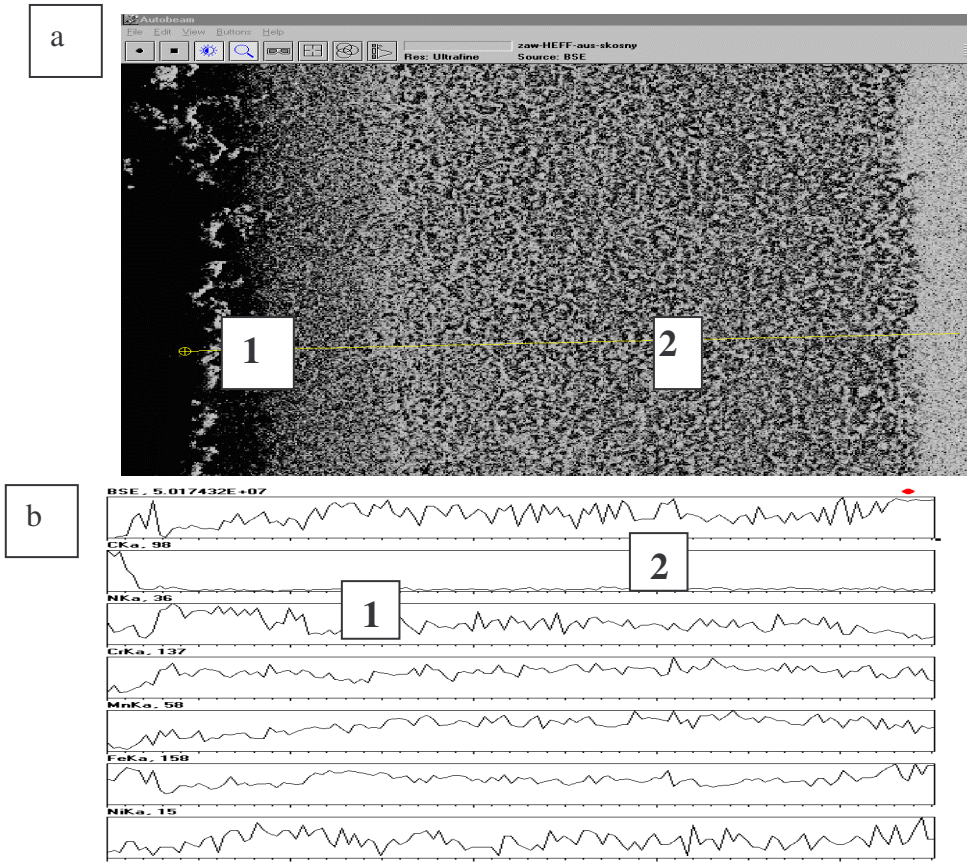
Badania żaroodporności przeprowadzono w czasie 300 godzin w temperaturze 700 i 900 ^{0}C.

3. WYNIKI BADAŃ

Zdjęcia mikrostruktury warstw azotowanych przedstawiono na rys. 1a,b. Strukturę wyjściową stali 50H21G9N4 stanowią równoosiowe ziarna austenitu z wydzieleniami węglików i węgloazotków. W wyniku azotowania jarzeniowego uzyskano charakterystyczną warstwę powierzchniową o grubości dochodzącej do 50μm (rys. 1b). Stwierdzono, że najlepsze warstwy powierzchniowe (wysoka twardość, duża kohezja oraz odporność na zużycie w warunkach tarcia) uzyskano w temperaturze 550°C przy dużym nadmiarze N_2 w stosunku do H_2, w czasie 3h procesu azotowania. Uzyskana twardość osiągała wartości ok. 1050 HV0.5. Powierzchniowy (liniowy) rozkład chemiczny podstawowych pierwiastków chemicznych przedstawia rys. 2b.



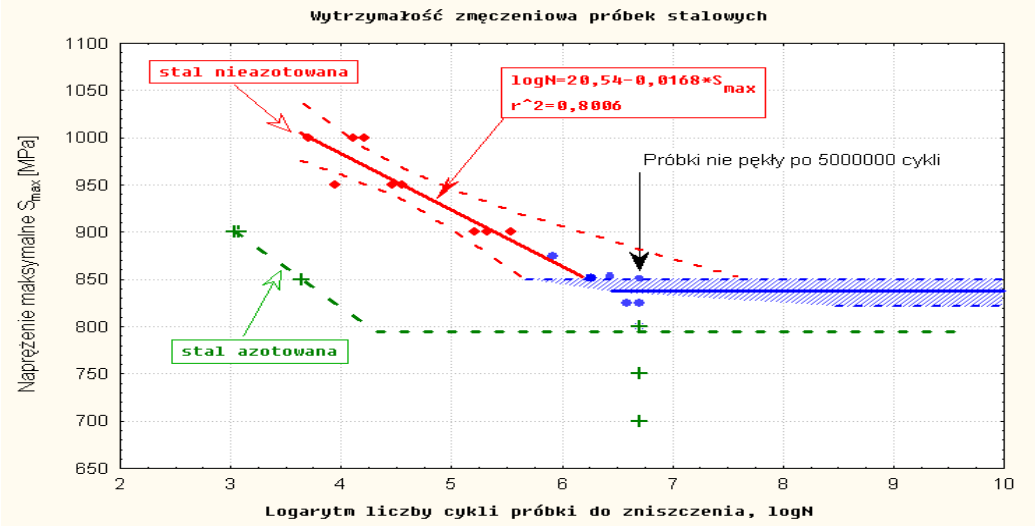
Rys. 1. Mikrostruktura warstwy powierzchniowej wytworzona na stali 50H21G9N4 w wyniku azotowania jarzeniowego przy dobranych parametrach obróbki: a – w przekroju poprzecznym, b – w przekroju skośnym, 1 – warstwa powierzchniowa azotowana, 2 – podłoże - stal austenityczna



Rys. 2. Mikrostruktura warstwy powierzchniowej stali 50H21G9N4 w strefie azotowanej jarzeniowo (1) i przejściowej (2) na zgładzie skośnym oraz rozkłady liniowe pierwiastków w mikroobszarach tych stref: a – mikrostruktura, b – rozkład C, N, Cr, Mn, Fe, Ni w charakterystycznych obszarach (1a, 1b) wzdłuż linii skanowania z rys. a).

Z analizy uzyskanych rozkładów liniowych wynika, że największe stężenie azotu występuje w obszarze „1a" strefy przypowierzchniowej 1 na głębokości kilku mikrometrów. W głębi tej strefy (obszar 1b) stężenie to jest dość równomierne i sięga, aż do strefy przejściowej 2. Pewne zmiany stężeń obserwuje się dla Mn (mniejsze przy powierzchni, a większe w głębi), które świadczą o dyfuzji tego pierwiastka od powierzchni w głąb materiału (rys. 2b). Niewielkie zmiany stężeń obserwuje się również dla Cr, Fe i Ni. Z kolei równomierny rozkład w strefie 1 i 2 wykazuje węgiel.

Badania wykazały, że stal 50H21G9N4 obrobiona cieplnie według technologii produkcyjnej posiada granicę wytrzymałości zmęczeniowej na poziomie 830 MPa – rys. 3. Natomiast w przypadku próbek tej stali poddanych azotowaniu jarzeniowemu odnotowano nieznaczne zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w zakresie nieograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej do około 800 MPa. Równocześnie odnotowano w tym przypadku zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w zakresie ograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej w stosunku do próbek nieazotowanych.

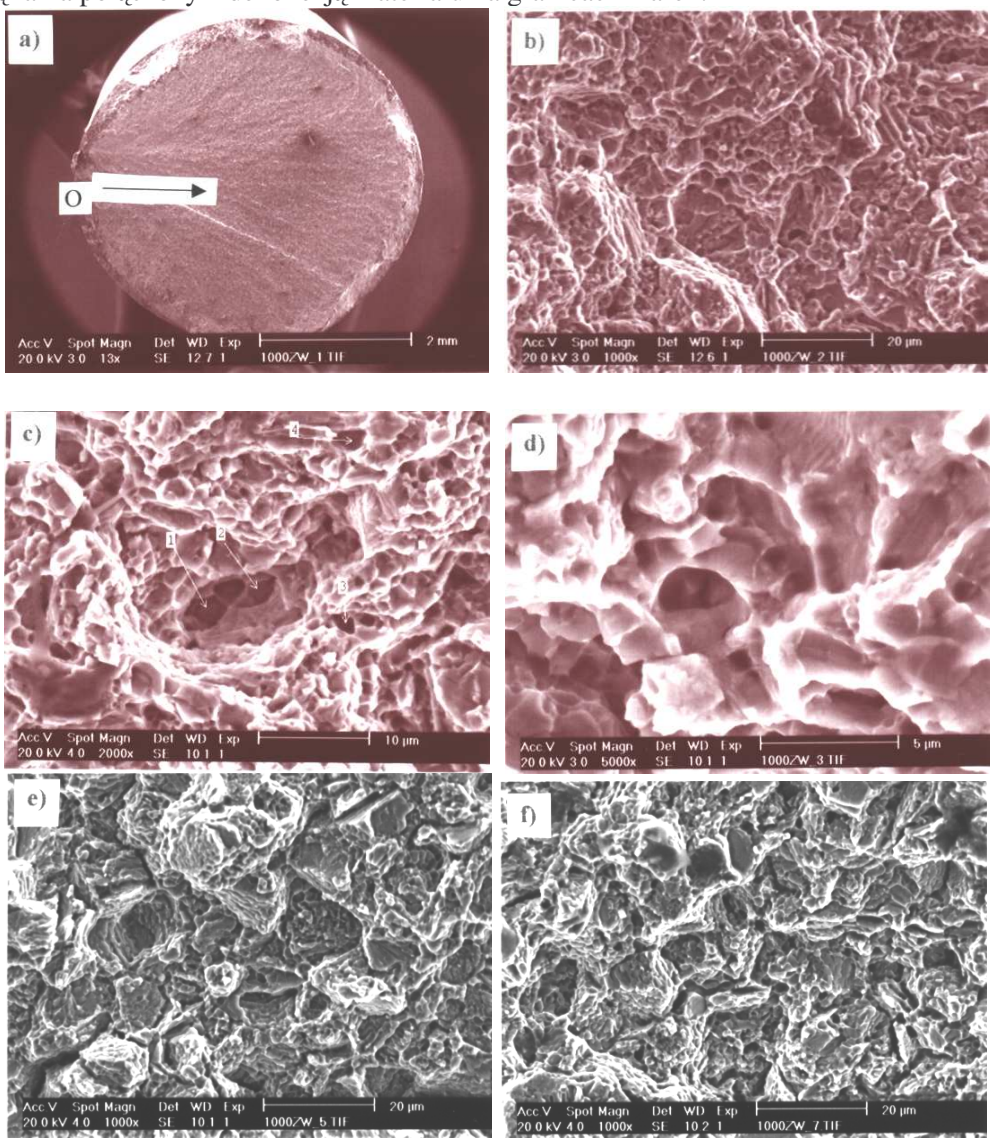


Rys.3. Trwałość zmęczeniowa próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4

Pękania zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 obrobionych cieplnie według technologii produkcyjnej w każdym przypadku obciążenia miało charakter pękania mieszanego składającego się w przeważającej części przełomu z pękania plastycznego z niewielkim udziałem pękania kruchego.

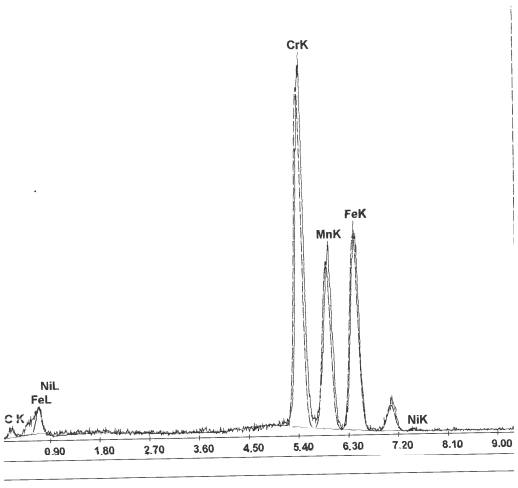
Najwyraźniej ten przebieg pękania uwidaczniają zdjęcia przedstawione na rys. 4 i dotyczące próbki pracującej przy obciążeniu σ_{max} = 1000MPa. Zdjęcie na rys. 4a przedstawia cały przekrój zmęczeniowy próbki z ogniskiem pękania znajdującym się na powierzchni próbki i kierunkiem jego dalszej propagacji. Na obwodzie próbki można zauważyć liczne ścięcia końcowe materiału. Mikrobudowę powierzchni złomu z obszaru przyogniskowego pokazano na zdjęciu rys.4b. W tym przypadku bardziej wyraziście zaznaczają się układy jamek, charakterystyczne dla pękania plastycznego o kołowo niesymetrycznym kształcie i wielkości. Na zdjęciu rys. 4c w obszarze jamek na ich dnie uwidaczniają się ślady po wydzieleniach węglikowych, będących składnikami struktury tej stali (wskazują strzałki 1-4). Punktowa analiza składu chemicznego z tych obszarów przedstawiona na rys. 5 wskazuje na zawartość węglików chromu. Układy dołków (jamek) pokazano na zdjęciu rys. 4d przy dużym powiększeniu. Zdjęcie to uwidacznia w sposób szczególny charakterystykę mikrobudowy jamek w których powierzchnie boczne są wyciągnięte, przybierające kształt podłużnych dolin o zaznaczonym układzie tarasowo-pofałdowanym, często z wtrąceniami na ich dnie (np. węglikowymi).

Średnica tych jamek nie przekracza 5 μm. Mikrobudowę powierzchni przełomu próbki z środka i końcowego obszaru pękania ilustruje zdjęcie na rysunku 4e, f. Uwidacznia się tu bardzo gwałtowny przebieg pękania połączony z dekohezją materiału na granicach ziaren.



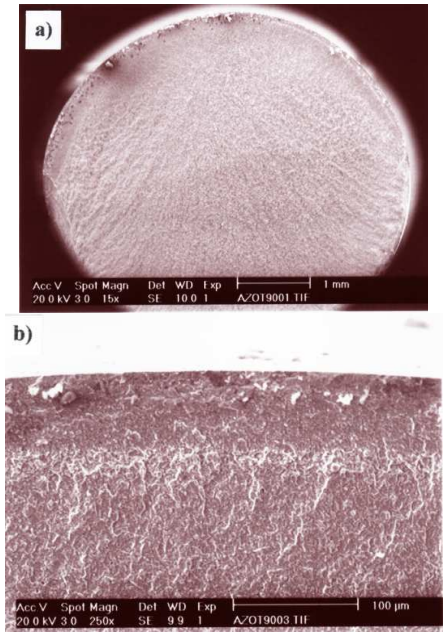
Rys. 4. Mikrobudowa przełomu zmęczeniowego próbki ze stali 50H21G9N4 obrobionej cieplnie wg technologii (O-ognisko i kierunek pękania)

Pękanie zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 po azotowaniu w materiale rodzimym przebiegało analogicznie jak wyżej opisano, natomiast w warstwie azotowanej dominowało pękanie kruche. Mikrobudowę przełomu zmęczeniowego próbki pracującej przy obciążeniu σ_{max} = 900MPa ilustruje zdjęcie na rysunku 6a. Zaznacza się tu warstwa azotowana na obwodzie próbki o grubości 50 μm. W obszarze przejściowym warstwy azotowanej zmienia się mikrobudowa powierzchni przełomu zmęczeniowego co niewątpliwie wynika ze zmiany charakteru pękania. W tym miejscu występują liczne promieniste uskoki przedstawione na zdjęciu na rysunku 6b.



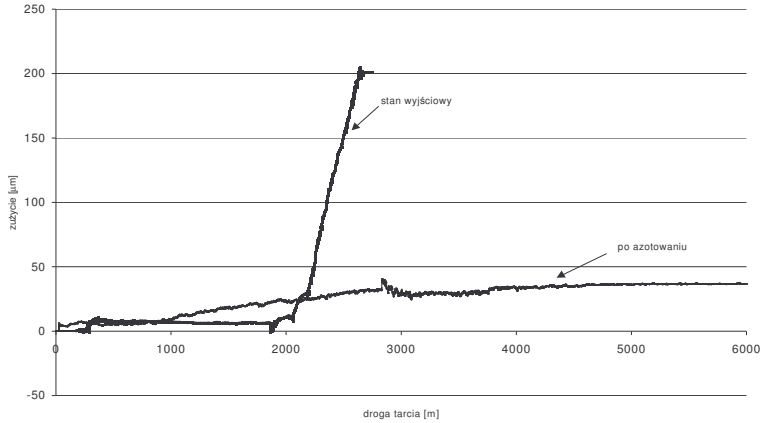
Element	Wt %	At %
C K	2.30	9.56
CrK	42.44	40.77
MnK	18.51	16.83
FeK	36.14	32.32
NiK	0.62	0.53
Total	100.00	100.00

Rys. 5. Spektogram zawartości pierwiastków w mikroobszarze materiału próbki, rys. 11c (obszar 1)



Rys. 6. Mikrobudowa przełomu zmęczeniowego próbki ze stali 50H21G9N4 azotowanej jonowo po badaniach zmęczeniowych przy σ_{max} = 900MPa

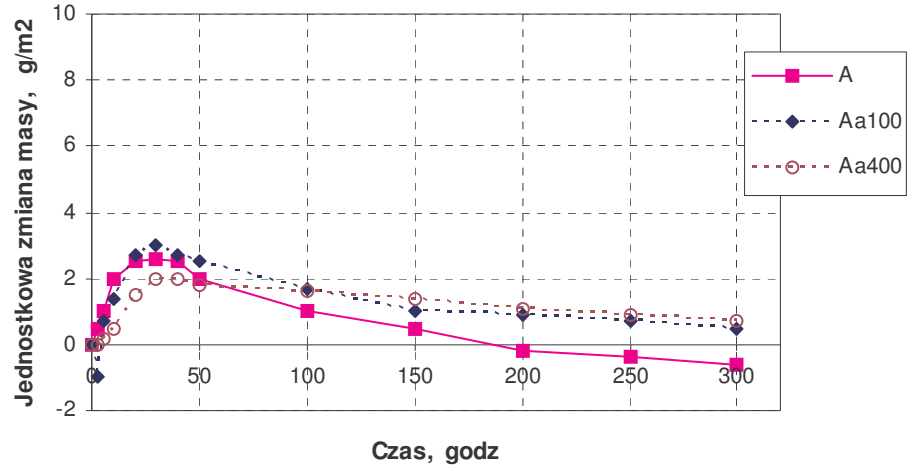
Wyniki badań tribologicznych dla stali zaworowej austenitycznej w stanie wyjściowym i po azotowaniu jarzeniowym przedstawiono na rys. 7. Już w pierwszym etapie próby tribologicznej, tj. po 2000 [m] nastąpił lawinowy proces zużywania się warstwy powierzchniowej stali austenitycznej w stanie wyjściowym (rys. 7).



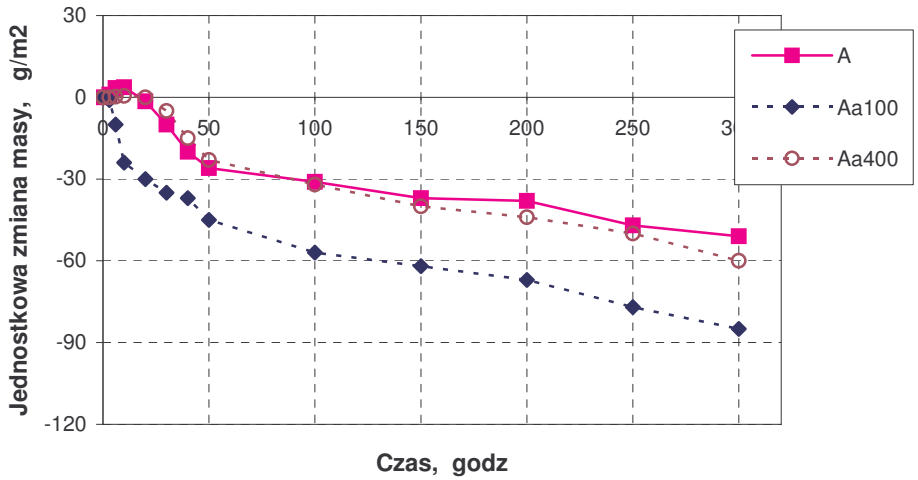
Rys. 7. Wyniki badań tribologicznych stali zaworowej 50H21G9N4 przeprowadzonych na testerze T – 11: przykładowy wykresy zużycia liniowego stali zaworowej w stanie wyjściowym i po azotowaniu

Procesy niszczenia przybrały gwałtowny przebieg prawdopodobnie z powodu szczepiania adhezyjnego z następującym po nim rozrywaniem. Z pomiaru parametrów charakteryzujących powierzchnię elementów współpracujących wynika, że nastąpił wzrost chropowatości powierzchni oraz wzrost współczynnika tarcia, co prowadziło do intensyfikacji procesów zużywania pary tribologicznej. Na powierzchni tej pary zaobserwowano wyraźne ślady zużycia w postaci ubytku materiału dla żeliwnej tarczki oraz wyraźne ślady mikroszczepień adhezyjnych na powierzchni próbki (trzpienia) ze stali austenitycznej. Zgoła odmienny charakter zużycia zaobserwowano na powierzchni próbki ze stali 50H21G9N4 azotowanej jarzeniowo. Procesy zużycia przebiegały zdecydowanie stabilniej. W pierwszej fazie do ok. 3000 [m] następowało dość łagodne zużywanie się azotowanej warstwy powierzchniowej, natomiast w drugim etapie zaobserwowano wyraźną stabilizację zużycia. W efekcie końcowym na powierzchni współpracy próbki zaobserwowano niewielkie mikrorysy, świadczące o dużej odporności na zużycie warstwy azotowanej jarzeniowo.

a



b



Rys. 8. Jednostkowa zmiana masy stali 50H21G9N4 badanej w temperaturze: a – 700 ^{0}C, b – 900 ^{0}C (A – bez warstwy naazotowanej; Aa100 – azotowanie bez rozpylania, Aa400 – azotowanie z rozpylaniem)

Uzyskane wyniki badań żaroodporności wskazują, że stal 50H21G9N4 bez warstwy dyfuzyjnej w temperaturze 700 ^{0}C, posiadają najniższą żaroodporność. Natomiast ukonstytuowanie warstwy wierzchniej metodą azotowania jarzeniowego niezależnie od przyjętego wariantu nieznacznie poprawia tą żaroodporność (rys 8).

5. WNIOSKI

1. Warstwa powierzchniowa wytworzona na stali zaworowej przy użyciu azotowania jarzeniowego posiada większą odporność na zużycie w warunkach tarcia z żeliwem szarym niskostopowym niż materiał w stanie wyjściowym.
2. Zastosowanie tej technologii pozwoli na uzyskanie warstwy o wysokich właściwościach mechanicznych, odpornej na zużycie w warunkach tarcia technicznie suchego, a tym samym pozwalającej na podwyższenie ogólnej trwałości zaworów.
3. Stal 50H21G9N4 obrobiona cieplnie według technologii produkcyjnej posiada granicę wytrzymałości zmęczeniowej na poziomie 830 MPa.
4. Poddanie badanej stali azotowaniu jarzeniowemu powoduje nieznaczne zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w zakresie nieograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej do około 800 MPa. Równocześnie wystąpiło zmniejszenie trwałości zmęczeniowej w zakresie ograniczonej wytrzymałości zmęczeniowej w stosunku do próbek nieazotowanych.
5. Pękania zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 obrobionych cieplnie według technologii produkcyjnej w każdym przypadku obciążenia miało charakter pękania mieszanego składającego się w przeważającej części przełomu z pękania plastycznego z niewielkim udziałem pękania kruchego.
6. Pękanie zmęczeniowe próbek ze stali zaworowej 50H21G9N4 po azotowaniu w materiale rodzimym przebiegało analogicznie jak wyżej opisano, natomiast w warstwie azotowanej dominowało pękanie kruche.

LITERATURA

1. J. K. Włodarski: Tłokowe silniki spalinowe - procesy tribologiczne, WPW, Warszawa 1992.
2. T. Burakowski, E. Roliński, T. Wierzchoń: Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995.
3. P. Kula: Inżynieria warstwy powierzchniowej, WPŁ, Łódź 2000.
4. A. Yano, Y. Kagimoto, K. Saki: Boundary lubrication properties of surface modified material produced by laser and electron beam surface alloying, Tribology Transactions, vol. 36, (1993).
5. T. Burakowski, T Wierzchoń: Surface Engineering of Metals, Principles, Equipment, Technologies, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 1999.
6. J. Rudnicki, T. Wierzchoń: Wytwarzanie warstw azotowanych w plazmie pulsującej o częstotliwości od 10 do 60 kHz Materiały konferencyjne III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowej „Obróbka powierzchniowa" Częstochowa-Kule, (1996) str. 79.
7. Polska Norma PN-91/H-04310

Pracę wykonano w ramach realizacji projektu badawczego nr 7 T08C 052 21 finansowanego ze środków Komitetu Badań Naukowych