

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA**

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1637

Φ. 3354/04

Jerzy SZAWŁOWSKI



**WPŁYW NIEJEDNORODNOŚCI STRUKTURY  
NA WYTRZYMAŁOŚĆ I PLASTYCZNOŚĆ  
STALI MASZYNOWEJ PO AZOTOWANIU**

OPINIODAWCY

Prof. PŁ dr hab. inż. Zbigniew GAWROŃSKI

Prof. dr hab. inż. Jan SIENIAWSKI

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ

REDAKTOR DZIAŁU - Prof. dr hab. inż. Stanisław SERKOWSKI

SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Elżbieta LEŚKO

REDAKCJA

Mgr Anna BŁAŻKIEWICZ

REDAKCJA TECHNICZNA

Alicja NOWACKA

Wydano za zgodą  
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324 – 802X

© Copyright by  
Jerzy SZAWŁOWSKI, Warszawa 2004

D. M3/04

# SPIS TREŚCI

	Str.
1. WSTĘP .....	7
2. WYBRANE ZAGADNIENIA Z ZAKRESU AZOTOWANIA STOPÓW ŻELAZA .....	11
2.1. Mikrostruktura warstwy azotowanej w stopach żelaza .....	11
2.1.1. Skład fazowy warstwy azotowanej .....	11
2.1.2. Wpływ atmosfery azotującej na skład fazowy warstwy azotowanej .....	13
2.2. Mechanizm kształtowania mikrostruktury strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej ....	14
2.2.1. Mechanizm kształtowania mikrostruktury stopów żelaza w czasie nasycania azotem w atmosferach o małym potencjale („constant activity aging”) .....	15
2.2.2. Kształtowanie mikrostruktury w procesie starzenia stopów Fe-Me przesyconych azotem .....	19
2.3. Właściwości mechaniczne stopów Fe-N i Fe-Me-N po przesyconiu azotem i starzeniu .....	23
2.4. Właściwości mechaniczne azotowanych stopów żelaza .....	27
3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH – ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY .....	32
4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ .....	34
4.1. Materiały do badań i warunki azotowania .....	34
4.2. Metodyka badań .....	35
5. WYNIKI BADAŃ .....	38
5.1. Procesy wydzieleniowe w przesyconych azotem stopach Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al .....	38
5.1.1. Badania dylatometryczne przesyconych azotem stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al .....	39
5.1.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa .....	43
5.2. Właściwości wytrzymałościowe starzonych i wyżarzonych po przesyconiu azotem stopów Fe-Mo i Fe-Al .....	48
5.3. Wytrzymałość i odporność na pękanie azotowanych stali 40HM i 33H3MF .....	57
5.3.1. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne stopów żelaza przed azotowaniem ....	57
5.3.2. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne azotowanych stopów żelaza .....	59
5.3.3. Naprężenia własne w warstwie azotowanej .....	67
5.3.4. Właściwości wytrzymałościowe azotowanego żelaza .....	68
5.3.5. Właściwości wytrzymałościowe azotowanej stali 33H3MF i 40HM .....	73

5.3.6. Odporność na pękanie azotowanej stali 40HM i 33H3MF .....	85
6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI .....	90
LITERATURA .....	95
STRESZCZENIE .....	100

WÓJCIŃSKIE WYDZIAŁY INŻYNIERSTWA I ARCHITEKTURY

11	.....	ASp. 101
11	.....	ASp. 102
11	.....	ASp. 103
11	.....	ASp. 104
11	.....	ASp. 105
11	.....	ASp. 106
11	.....	ASp. 107
11	.....	ASp. 108
11	.....	ASp. 109
11	.....	ASp. 110
11	.....	ASp. 111
11	.....	ASp. 112
11	.....	ASp. 113
11	.....	ASp. 114
11	.....	ASp. 115
11	.....	ASp. 116
11	.....	ASp. 117
11	.....	ASp. 118
11	.....	ASp. 119
11	.....	ASp. 120
11	.....	ASp. 121
11	.....	ASp. 122
11	.....	ASp. 123
11	.....	ASp. 124
11	.....	ASp. 125
11	.....	ASp. 126
11	.....	ASp. 127
11	.....	ASp. 128
11	.....	ASp. 129
11	.....	ASp. 130
11	.....	ASp. 131
11	.....	ASp. 132
11	.....	ASp. 133
11	.....	ASp. 134
11	.....	ASp. 135
11	.....	ASp. 136
11	.....	ASp. 137
11	.....	ASp. 138
11	.....	ASp. 139
11	.....	ASp. 140
11	.....	ASp. 141
11	.....	ASp. 142
11	.....	ASp. 143
11	.....	ASp. 144
11	.....	ASp. 145
11	.....	ASp. 146
11	.....	ASp. 147
11	.....	ASp. 148
11	.....	ASp. 149
11	.....	ASp. 150
11	.....	ASp. 151
11	.....	ASp. 152
11	.....	ASp. 153
11	.....	ASp. 154
11	.....	ASp. 155
11	.....	ASp. 156
11	.....	ASp. 157
11	.....	ASp. 158
11	.....	ASp. 159
11	.....	ASp. 160
11	.....	ASp. 161
11	.....	ASp. 162
11	.....	ASp. 163
11	.....	ASp. 164
11	.....	ASp. 165
11	.....	ASp. 166
11	.....	ASp. 167
11	.....	ASp. 168
11	.....	ASp. 169
11	.....	ASp. 170
11	.....	ASp. 171
11	.....	ASp. 172
11	.....	ASp. 173
11	.....	ASp. 174
11	.....	ASp. 175
11	.....	ASp. 176
11	.....	ASp. 177
11	.....	ASp. 178
11	.....	ASp. 179
11	.....	ASp. 180
11	.....	ASp. 181
11	.....	ASp. 182
11	.....	ASp. 183
11	.....	ASp. 184
11	.....	ASp. 185
11	.....	ASp. 186
11	.....	ASp. 187
11	.....	ASp. 188
11	.....	ASp. 189
11	.....	ASp. 190
11	.....	ASp. 191
11	.....	ASp. 192
11	.....	ASp. 193
11	.....	ASp. 194
11	.....	ASp. 195
11	.....	ASp. 196
11	.....	ASp. 197
11	.....	ASp. 198
11	.....	ASp. 199
11	.....	ASp. 200

# CONTENTS

	Page
1. INTRODUCTION .....	7
2. SOME PROBLEMS FROM THE AREA OF NITRIDING PROCESS OF FERROUS ALLOYS .....	11
2.1. Microstructure of the nitrided layer ferrous alloys.....	11
2.1.1. Phase composition of the nitrided layer .....	11
2.1.2. Influence of the nitriding atmosphere on the phase composition of the nitrided layer .....	13
2.2. Mechanism of formation of the microstructure of the diffusion zone of nitrided layer.....	14
2.2.1. Mechanism of formation of the microstructure the ferrous alloys during nitriding in atmospheres with the small nitrogen potential („constant activity aging”).....	15
2.2.2. Formation of the microstructure during aging after the supersaturation with nitrogen of Fe-Me alloys.....	19
2.3. Mechanical proprieties of Fe-N and Fe-Me-N alloys after the supersaturation with nitrogen and aging .....	23
2.4. Mechanical proprieties of nitrided ferrous alloys .....	27
3. THE ANALYSIS LITERATURE – DETERMINATION OF RESEARCH PROBLEM AND THESIS.....	32
4. MATERIALS AND EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	34
4.1. Materials and nitriding conditions .....	34
4.2. Experimental procedure .....	35
5. RESULTS.....	38
5.1. Precipitation processes in the supersaturation with nitrogen of Fe-0,5Mo and Fe-0,3Al alloys .....	38
5.1.1. Dilatometric study after the supersaturation with nitrogen of Fe-0,5Mo and Fe-0,3Al alloys.....	39
5.1.2. Differential scanning calorimetry (DSC) .....	43
5.2. Tensile properties after quench-aging and annealing of Fe-0,5Mo and Fe-0,3Al alloys .....	48



5.3. Tensile properties and fracture toughness of nitrided steels 33H3MF and 40HM .....	57
5.3.1. Microstructure and mechanical properties of ferrous alloys before the nitriding.....	57
5.3.2. Microstructure and mechanical properties of nitrided ferrous alloys .....	59
5.3.3. Residual stresses in the nitrided layer .....	67
5.3.4. Tensile proprieties of nitrided iron.....	68
5.3.5. Tensile proprieties of nitrided steels 33H3MF and 40HM .....	73
5.3.6. Fracture toughness of nitrided steels 33H3MF and 40HM .....	85
6. DISCUSSION AND CONCLUSIONS.....	90
REFERENCES.....	95
ABSTRACT.....	101

## 1. WSTĘP

Azotowanie stali w skali przemysłowej rozpoczęto w Niemczech w latach dwudziestych XX wieku [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Dało to początek intensywnemu rozwojowi badań procesów azotowania. Blisko stuletnie, ciągle zainteresowanie tą obróbką cieplno–chemiczną wynika z faktu, że warstwy uzyskiwane wskutek dyfuzji azotu do stali mają, dla wielu zastosowań praktycznych, pożądane właściwości użytkowe o zwiększającym się poziomie wymagań wynikających z rozwoju techniki.

Warstwy azotowane charakteryzują się przede wszystkim dobrymi właściwościami tribologicznymi (odpornością na ścieranie i zacieranie), antykorozyjnymi oraz znacząco zwiększają wytrzymałość zmęczeniową elementów maszyn oraz narzędzi. Ponadto warstwy te cechuje duża odporność na zmęczenie stykowe. Tak „atrakcyjne” właściwości warstw powstających wskutek dyfuzji azotu do stopów żelaza sprawiły, że tematyka badawcza w tym zakresie jest ciągle obecna w laboratoriach całego świata [7, 8, 9, 10, 11].

Azotowanie zaliczane jest do niskotemperaturowych technologii - temperatura procesu wynosi  $500^{\circ} \div 560^{\circ}\text{C}$ . Sprawia to, że możliwe jest wyeliminowanie lub ograniczenie zmian wymiarowych i odkształceń obrabianych elementów. Jest to również istotna i bardzo ważna przyczyna rozwoju prac badawczych i ciągłego modernizowania tej technologii [12, 13, 14]. Początkowe prace badawcze dotyczyły problematyki doboru składu chemicznego gatunków stali do azotowania. W tym okresie (r. 1932) powstały nowe gatunki stali specjalnie przeznaczonych do azotowania - *Nitralloy* (typ 125 i 135) należące do grupy gatunków średniowęglowej ( $C = 0,2 \div 0,4 \%$ ), stali stopowej, zawierających jako główne pierwiastki Al, Cr i Mo [15, 16]. Ustalono wówczas, że podstawowym pierwiastkiem stopowym ze względu na proces azotowania i właściwości użytkowe warstw jest aluminium [15]. Obecność tego pierwiastka w stali, przy jednoczesnej zawartości Cr i Mo, gwarantowała dużą twardość warstwy ( $\sim 1150 \text{ HV}$ ) nie powodując jej kruchości i skłonności do odprysnięć [15]. W tym okresie badano również kompozycje składu chemicznego stali zawierające także inne pierwiastki azotkotwórcze - Ti, V i W. Otrzymano jednak warstwy o gorszych właściwościach użytkowych [5]. Skład chemiczny stali grupy *Nitralloy* przyjęto jako wzorcowy dla stali do azotowania występujących aktualnie w normach większości krajów. W Polsce jest to stal *38HMJ – PN-89/H-85030/03*.

Równoległe prowadzono prace mające na celu określenie wpływu wstępnej obróbki cieplnej (ulepszania cieplnego), warunków azotowania (temperatury, czasu) na właściwości

otrzymywanych warstw. Badania te dotyczyły azotowania gazowego w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku [6, 17]. W latach czterdziestych (ok. 1949) pojawiają się już wyniki pierwszych prac badawczych dotyczące analizy kinetyki procesów wydzieleniowych w czystym żelazie, jak i w ferrycie stopowym w obecności rozpuszczonego azotu [18]. Od tego czasu obserwuje się rozwój badań oddziaływania dyfundującego i rozpuszczonego azotu oraz ustalenia jego roli w kształtowaniu mikrostruktury stali, wynikającej głównie z zachodzących procesów wydzieleniowych i odpowiadających im zmian właściwości użytkowych warstwy [104]. Wyniki tych badań w istotny sposób wpłynęły i nadal oddziałują na rozwój i ciągłą modyfikację technologii azotowania. Wspomagają projektowanie i dobór gatunków stali, głównie maszynowej, poddawanych azotowaniu oraz rozszerzenie zastosowań tej technologii także na inne grupy stali (narzędziowe, odporne na korozję), żeliwa oraz stopy metali nieżelaznych, np. tytanu czy aluminium [19, 20, 21, 22, 23].

Konsekwencją prowadzonych badań był rozwój technologii azotowania gazowego z pełną kontrolą przebiegu procesu oraz składu fazowego i głębokości tworzących się warstw (azotowanie regulowane; w Polsce - Nitreg) [14, 24]. Opracowano nowe metody azotowania: próżniowe (w Polsce - Nitrovac), jonowe, w złożu fluidalnym a także technologie wytwarzania warstw powierzchniowych wieloskładnikowych, tworzonych wskutek jednoczesnej dyfuzji azotu i innych pierwiastków. W praktyce są to węgiel, tlen, siarka, a procesy odpowiednio - węgielazotowanie, tlenoazotowanie i siarkoazotowanie [25, 26]. Badania te przyczyniły się również do rozszerzenia obszaru praktycznych zastosowań procesów azotowania poprzez zwiększenie rodzaju i liczby stopów technicznych - nie tylko żelaza - poddawanych tej obróbce. Opracowano nowe gatunki stali - 33H3MF i 36H3M (opracowane i wdrożone przez zespół Politechniki Warszawskiej z udziałem Autora) [27, 105, 106, 108, 109].

Rozwój technologii azotowania i rozszerzanie zakresu jej stosowania w praktyce przemysłowej powoduje, że problematyka konstituowania warstw azotowanych ciągle znajduje się w centrum zainteresowania zarówno ze względów poznawczych, jak i aplikacyjnych. Badania koncentrują się głównie na ustaleniu relacji pomiędzy mikrostrukturą warstwy azotowanej a jej właściwościami: odpornością na ścieranie i zacieranie, odpornością na korozję atmosferyczną i gazową oraz wytrzymałością zmęczeniową [28, 29, 30, 31, 32, 33, 113].

Przeprowadzona analiza danych literaturowych pozwoliła ustalić, że znacznie mniej prac dotyczyło innych, równie istotnych zagadnień, m.in. wpływu warstwy azotowanej na



podstawowe, oprócz wytrzymałości zmęczeniowej, właściwości mechaniczne elementów maszyn. Analiza ta wskazuje, że duże znaczenie teoretyczne i praktyczne ma określenie wpływu warstwy na wytrzymałość na rozciąganie ( $R_m$ ), granicę plastyczności ( $R_e$ ) czy odporność na pęknięcie (krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{IC}$ ). Azotowane elementy maszyn charakteryzują się w swoim przekroju niejednorodną mikrostrukturą gradientową w kierunku prostopadłym do powierzchni, od której dyfundował azot [34, 35, 36, 37, 38].

Omówione zjawisko dotyczy dwóch możliwych i występujących w technice procesów wytwarzania warstw azotowanych. Pierwszy - celowy dla poprawy właściwości mechanicznych i użytkowych (np. zwiększenie odporności na ścieranie czy wytrzymałości zmęczeniowej) oraz drugi - niezamierzony, często wynikający z warunków eksploatacji (np. w aktywnych atmosferach zawierających azot - przemysł chemiczny). Warstwa azotowana, w pierwszym przypadku, ma określoną charakterystykę (mikrostrukturę, twardość, głębokość) zapewniającą uzyskanie prognozowanych właściwości użytkowych. Wytwarzana jest w technologii zgodnej z innymi warunkami technicznymi, np. dokładnością wymiarową, dopuszczalnym odkształceniem. Doświadczenie praktyczne wskazuje, że w procesie projektowania w większości nie uwzględnia się oddziaływania otrzymanej warstwy na przedstawione właściwości wytrzymałościowe. Przyjmuje się ich wartości sprzed azotowania (w stanie ulepszonym cieplnie lub wyżarzonym, np. normalizująco). Drugi przypadek występuje, gdy warunki eksploatacji sprawiają, że zachodzi ciągła dyfuzja azotu powodująca zmianę składu fazowego oraz mikrostruktury i jednocześnie właściwości wytrzymałościowych na przekroju elementu. Często w takich azotowanych elementach maszyn lub w całych konstrukcjach (np. reaktorach chemicznych) występują głównie naprężenia rozciągające. Stąd zmiany wartości  $R_e$  lub  $R_m$ , wywołane dalszą dyfuzją azotu, i ciągłe tworzenie warstwy azotowanej w przekroju danego elementu podczas eksploatacji są ważne ze względu na stabilność konstrukcji oraz poprawność jej działania [106, 115, 116, 117, 118].

Zmniejszenie stężenia azotu w kierunku dyfuzji wywołuje wewnątrz elementów maszyn i konstrukcji zmiany strukturalne zależne od jego zawartości. Gradient mikrostruktury w ich przekrojach wynika z utworzenia warstwy azotowanej i obejmuje strefy strukturalne odpowiadające różnym składnikom fazowym warstwy. Jest to strefa faz azotkowych typu  $\epsilon$  ( $Fe_{2-3}N$ ) i  $\gamma$  ( $Fe_4N$ ) oraz strefa roztworowa  $\alpha_N$  z wydzieleniami azotków i węglikoazotków. Pozostałą część przekroju stanowi strefa charakteryzująca się mikrostrukturą materiału przed azotowaniem. Ocena jakościowa i ilościowa właściwości

mechanicznych tego rodzaju mikrostruktur jest rozwijana i w przypadku warstw azotowanych jest istotna dla względnie dużych ich głębokości, gdy udział warstwy w przekroju jest znaczący. Ma to głównie miejsce w przypadkach, gdy proces azotowania towarzyszy procesom eksploatacji konstrukcji stalowych (np. w przemyśle chemicznym) i gdzie udział warstwy azotowanej w przekroju elementu może wynosić nawet 50% i więcej. Równie duże znaczenie praktyczne ma zagadnienie temperaturowej stabilności mikrostruktury i właściwości tych warstw, w przypadkach gdy element konstrukcyjny pracuje w podwyższonej temperaturze.

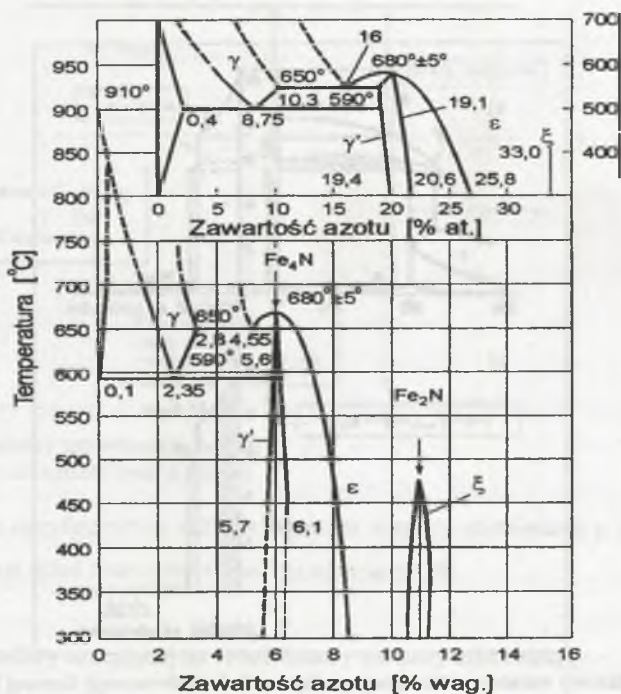
Proces azotowania elementów maszyn i konstrukcji pracujących w szczególnych warunkach – temperatura, środowisko – powoduje stałe nasycanie azotem i zwiększenie głębokości warstwy naazotowanej, co może prowadzić do niekontrolowanego ich zniszczenia. Dlatego celem pracy jest określenie krytycznej głębokości warstwy i jej udziału w całkowitym przekroju elementów maszyn i konstrukcji zapewniających bezpieczną eksploatację. Podjęto próbę oceny właściwości mechanicznych, w tym odporności na pękanie azotowanych elementów maszyn, stabilności cieplnej mikrostruktury warstw azotowanych i jej modyfikowania w procesach cieplnych po azotowaniu, którą przeprowadzono zarówno na podstawie badań własnych, jak i analizy dotychczasowej wiedzy w tej tematyce badawczej.

## 2. WYBRANE ZAGADNIENIA Z ZAKRESU AZOTOWANIA STOPÓW ŻELAZA

### 2.1. Mikrostruktura warstwy azotowanej w stopach żelaza

#### 2.1.1. Skład fazowy warstwy azotowanej

Skład fazowy w przekroju dyfuzyjnej warstwy azotowanej wynika z układu równowagi fazowej Fe-N (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Układ równowagi fazowej Fe-N [39]

Fig. 2.1. The Fe-N phase diagram

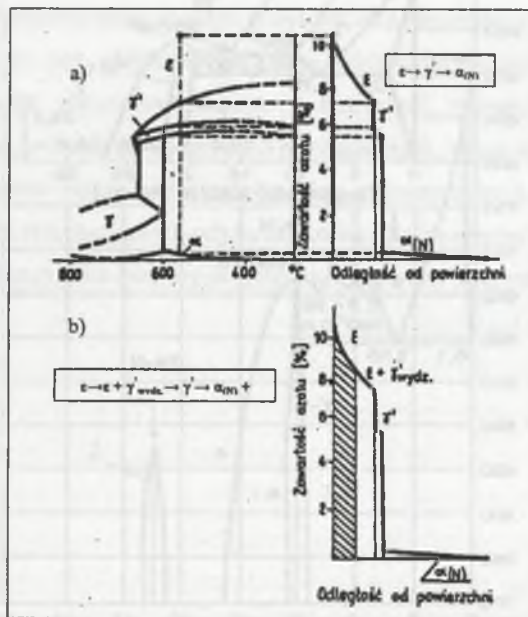
Podczas dyfuzyjnego nasycania azotem w zakresie temperatur do 590°C w układzie równowagi występują trzy fazy:  $\alpha$ ,  $\gamma'$  i  $\epsilon$  [39, 40, 41]:

- faza  $\alpha$  – międzywęzłowy roztwór stały azotu w żelazie  $\alpha$  (feryt azotowy – największa zawartość N - 0,1% w temperaturze 590°C). Rozpuszczalność azotu w tej fazie, w temperaturze pokojowej wynosi ok.  $10^{-4}$  % N,



- faza  $\gamma'$  – azotek żelaza  $\text{Fe}_4\text{N}$ , o sieci regularnej ściennie centrowanej (RSC) i zakresie jednorodności przy  $5,7 \div 6,1$  % N. Jest trwały w temperaturze  $< 680 \pm 5$  °C,
- faza  $\epsilon$  – azotek żelaza  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ , o sieci heksagonalnej i szerokim zakresie jednorodności, tj.  $4,3 \div 11,0$ % N. Charakteryzuje się uporządkowanym rozmieszczeniem atomów azotu.

Ponadto w stopach Fe-N identyfikuje się także metastabilną fazę  $\alpha''$  – metastabilny azotek  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  występujący w temperaturze  $< 250^\circ\text{C}$  [18, 42, 43]. Schemat budowy warstwy azotowanej złożonej z wymienionych faz przedstawiono rys. 2.2.



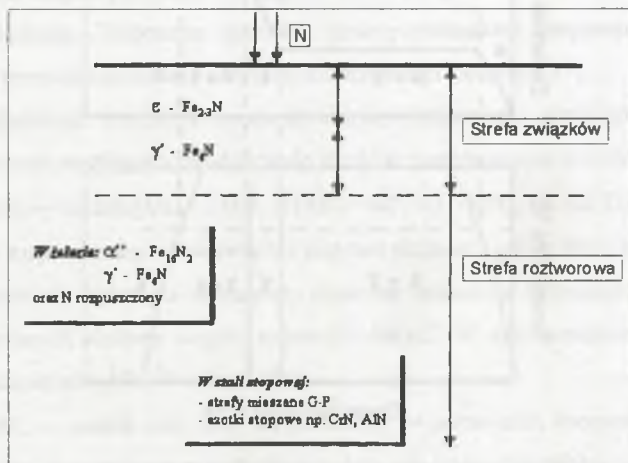
Rys. 2.2. Skład fazowy warstwy azotowanej zgodny z układem równowagi fazowej Fe-N [11]:  
a) w temperaturze  $< 590^\circ\text{C}$ , b) po wolnym chłodzeniu do temperatury pokojowej –  $20^\circ\text{C}$   
Fig. 2.2. Phase composition of nitrided layer according to Fe-N phase diagram [11]:  
a) at temperature  $< 590^\circ\text{C}$ , b) after free cooling

Strefa występowania faz  $\epsilon$  i  $\gamma'$  ( $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$  i  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) stanowi tzw. *strefę związków* warstwy, zaś strefa  $\alpha_N$  (ferrytu azotowego) tzw. *strefę roztworową* lub *dyfuzyjną* warstwy. W stali niestopowej strefa związków złożona jest głównie z faz węglazotkowych, tzn.  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$  lub  $\text{Fe}_4(\text{C},\text{N})$ . Pierwiastki stopowe również mogą wchodzić w ich skład [42, 43, 44]. Wielu autorów (m.in. Łachtin) w obszarze występowania strefy  $\gamma'$ , w przypadku obecności w stali



aluminium, wyróżnia dwie podstrefy, tj. fazy  $\gamma'$ - bogatej w Al i  $\gamma'$  niezawierającej składnika stopowego [45, 46].

Obecność pierwiastków stopowych w stali zaznacza się głównie w strefie dyfuzyjnej warstwy [110, 111, 112]. Przestaje ona praktycznie być strefą jednofazową składającą się z roztworu  $\alpha$  nasyconego azotem, w wyniku utworzenia w niej dyspersyjnych wydzieleni azotków pierwiastków stopowych (rys. 2.3).



Rys. 2.3. Budowa warstwy azotowanej (schemat)  
Fig. 2.3. Composition of nitrided layer (schema)

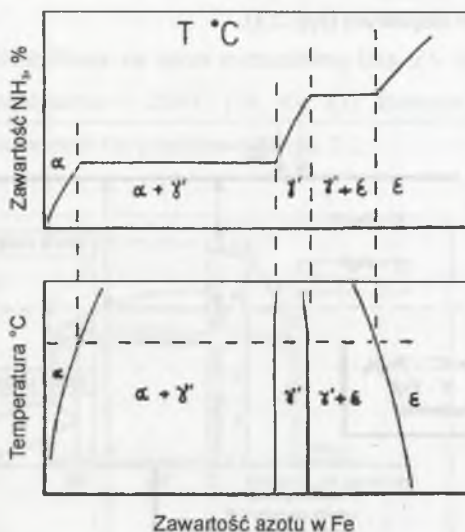
Czynnikiem decydującym o składzie fazowym warstwy uzyskiwanej w temperaturze niższej od  $590^{\circ}C$  jest skład chemiczny atmosfery azotującej [28].

### 2.1.2. Wpływ atmosfery azotującej na skład fazowy warstwy azotowanej

Źródłem aktywnego azotu w procesach azotowania gazowego jest dysocjujący amoniak:  $2NH_3 \rightleftharpoons 2 [N]_{Fe} + 3H_2$ . Praktyczne scharakteryzowanie zdolności azotującej atmosfery, tj. poziomu nasycenia stopów żelaza azotem do określonej jego zawartości wyrażonej liczbowo, jest możliwe przez wyznaczenie umownego potencjału azotowanego,

tj. ilorazu ciśnień cząstkowych  $NH_3$  i  $H_2$  w atmosferze -  $Np = \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}$ .

Zwiększanie zawartości amoniaku w mieszaninie  $\text{NH}_3 - \text{H}_2$  powoduje wzrost zawartości azotu rozpuszczonego w żelazie do wartości maksymalnej, gdy potencjał azotowy odpowiada równowadze z fazą  $\gamma'$ . Dalszy wzrost zawartości  $\text{NH}_3$  w atmosferze azotującej prowadzi do równowagi z fazą  $\epsilon$  (rys. 2.4) [40].



Rys. 2.4. Wpływ zawartości  $\text{NH}_3$  w atmosferze azotującej na skład fazowy warstwy azotowanej [40]  
 Fig. 2.4. Relationship of the  $\text{Fe-NH}_3\text{-H}_2$  equilibration diagram with the  $\text{Fe-N}$  phase diagram [40]

Zawartość  $\text{H}_2$  w procesie azotowania reguluje się stopniem dysocjacji  $\text{NH}_3$  albo przez wprowadzenie dodatkowego  $\text{H}_2$ . Można więc kształtować skład fazowy i uzyskiwać warstwy, w których strefy związków są złożone z fazy  $\epsilon$  i  $\gamma'$  lub tylko  $\gamma'$ , bądź warstw pozbawionych tej strefy, a zawierających tylko strefę dyfuzyjną –  $\alpha_{\text{N}}$ . Na przykład, azotowanie w temperaturze  $590^\circ\text{C}$ , w atmosferze  $8\%\text{NH}_3 + 92\%\text{H}_2$ , pozwala na otrzymanie tylko strefy dyfuzyjnej  $\alpha_{\text{N}}$  o nasyceniu  $0,07\% \text{N}$  [47, 48].

## 2.2. Mechanizm kształtowania mikrostruktury strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej

Obecnie model kształtowania mikrostruktury w strefie dyfuzyjnej warstwy azotowanej przyjmuje się analogicznie jak dla procesów utwardzania wydzieleniowego wskutek starzenia przesyconych stopów o sieci RSC, np.  $\text{Al-Cu}$  (Jack, Gierasimow, Łachtin) [48, 49, 50, 51,

52]. Dodatkowo w warstwach azotowanych uwzględnia się wpływ pierwiastków stopowych na graniczną rozpuszczalność azotu w ferrycie i możliwość tworzenia równowagowych azotków tych pierwiastków [51]. Model ten ma w pełni zastosowanie tylko wówczas, gdy cała zawartość pierwiastków stopowych jest rozpuszczona w ferrycie.

Rozważając to zagadnienie dla stali do azotowania, należy również uwzględnić fakt, że część zawartości pierwiastków stopowych może być związana w węglkach powstałych w procesach poprzedzających azotowanie. Dlatego oddziaływanie dyfundującego azotu z pierwiastkami stopowymi musi uwzględnić także stopień ich związania w węglkach lub innych związkach. Tworzenie azotków tych pierwiastków stopowych zależy od ich aktywności termodynamicznej i rozdziału między ferryt i węgliki [51].

Uwzględniając wszystkie uwarunkowania występowania pierwiastków stopowych w stali stwierdzono możliwości tworzenia się azotków następującymi mechanizmami:

- węglik  $\rightarrow$  azotek  $[MC \rightarrow MN, N+MC \rightarrow M(CN) \rightarrow MN]$ ; np. dla Ti, Hf, Zr,
- azot rozpuszczony  $\rightarrow$  pierwiastki stopowe rozpuszczone w ferrycie, dla pierwiastków stopowych, które po ulepszeniu cieplnym pozostają rozpuszczone w ferrycie lub tworzących złożony węglik żelaza  $(Fe, Me)_3C$ . W stali maszynowej do azotowania należą do nich Mo, W i Cr ( $< 2\%$ ),
- węglik  $\rightarrow$  azotek oraz azot rozpuszczony  $\rightarrow$  pierwiastki rozpuszczone w ferrycie – występujące zarówno w roztworze stałym, jak i tworzące własne węgliki. Są to V i Cr ( $2 \div 6\%$ ), a także inne metale przejściowe [51].

Dla większości gatunków stali poddawanych procesowi azotowania najczęściej występuje reakcja azot rozpuszczony  $\rightarrow$  pierwiastki stopowe rozpuszczone w ferrycie, ponieważ pierwiastki stopowe występują głównie jako rozpuszczone w ferrycie. Zawartość pierwiastka stopowego, pozostającego w stanie rozpuszczonym po ulepszeniu cieplnym w temperaturze  $550-650^\circ C$ , charakteryzuje współczynnik  $\beta$  [51]. Określa on ułamek całkowitej zawartości pierwiastka stopowego w stali pozostający w roztworze, np.  $\beta_{Mo} = 0,65$ ;  $\beta_{Cr} = 0,7$ ;  $\beta_{Al} = 1$ ;  $\beta_{Ti} = 10^{-4}$ , a  $\beta_V = 10^{-1}$  [51]. Wartość współczynnika  $\beta$  – zawartość pierwiastków w ferrycie – decyduje o wielu właściwościach i trwałości eksploatacyjnej elementów maszyn.

### **2.2.1. Mechanizm kształtowania mikrostruktury stopów żelaza w czasie nasycania azotem w atmosferach o małym potencjale („constant activity aging”)**

Dobór atmosfery azotującej dla danej temperatury procesu pozwala uzyskać jej potencjał odpowiadający prognozowanemu nasyceniu azotem roztworu stałego  $\alpha$  - ferrytu.

Dla takich warunków nasycania azotem w fazie początkowej procesu tworzy się ferryt o stężeniu azotu odpowiadającym równowadze z atmosferą gazową. Jeśli azot w tych warunkach jest pobierany z roztworu dla zapoczątkowania lub realizacji procesów wydzieleniowych, następuje uzupełnienie jego ubytku z atmosfery aż do ponownego uzyskania stanu równowagi [40].

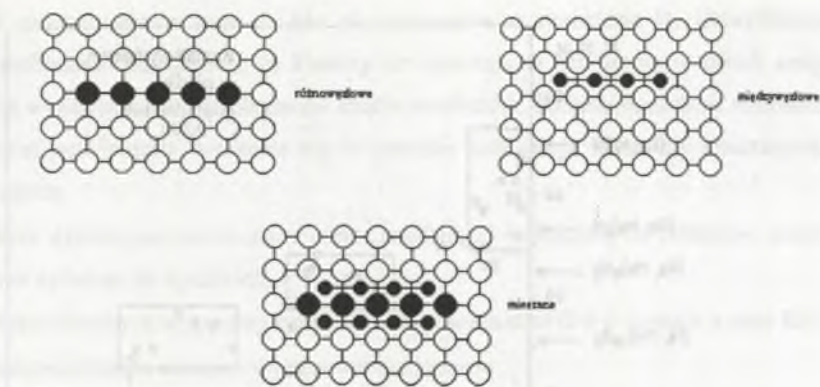
Procesy wydzieleniowe w przesyconym ferrycie kontrolowane są dyfuzją wakansową atomów pierwiastka stopowego. Natomiast azot uzupełniany jest w roztworze z atmosfery o stałej aktywności „constant activity” w wyniku dyfuzji międzywęzłowej. Procesy charakteryzują się więc stałym nasyceniem roztworu azotem, a wydzielenie przebiega w sposób ciągły.

Przedstawiony mechanizm kształtowania mikrostruktury warstwy azotowanej stali potwierdzony został wieloma badaniami prowadzonymi m.in. przez: Jacka, Mortimera, Grievesona, Gierasimowa i Łachtina [40, 48, 53, 54, 55, 56, 57, 58]. W pierwszym okresie badania te dotyczyły stopów żelaza zawierających < 3% at. dodatków stopowych - Mo, W, Nb, V, Ti i Cr. Procesy wydzieleniowe przebiegały w nich podobnie jak w czasie starzenia przesyconych stopów o sieci RSC przez tworzenie:

- stref dyskowych w płaszczyznach {100} osnowy tzw. klastrów mieszanych (rys. 2.5),
- jednej lub więcej faz metastabilnych, przejściowych, początkowo całkowicie koherentnych z osnową i stopniowo tracących koherencję,
- wydzieleni faz równowagowych.

Między poszczególnymi stopami występują jednak istotne różnice w kinetyce procesów wydzieleniowych, a także ich efektach oddziałujących zarówno na morfologię mikrostruktury, jak i właściwości mechaniczne.





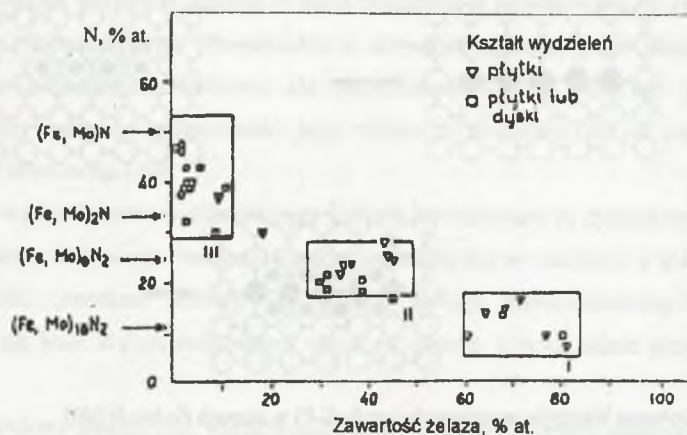
Rys. 2.5. Schemat klastrow mieszanych (strefy G-P) w stopach Fe-Me-N [40]  
 Fig. 2.5. Schematic representation of mixed substitutional-interstitial solute-atom clusters [40]

Na przykład, w stopach Fe-Mo-N stwierdzono występowanie stref G-P w płaszczyznach {100} osnowy, faz przejściowych i wydzielen równowagowych [58], w Fe-W-N faz przejściowych i wydzielen równowagowych, a w Fe-Cr-N i Fe-V-N tylko wydzielen równowagowych [40, 54, 55, 56, 59]. W stopach Fe-Al-N (Podgurski, Phillips i Seybolt) taki mechanizm procesu wydzieleniowego nie znalazł potwierdzenia. W tym przypadku ma miejsce wydzielenie równowagowego azotku AlN o dużej dyspersji. Ma ono charakter heterogenicznego zarodkowania na dyslokacjach generowanych przez tworzone wcześniej niekoherentne wydzielenia AlN [60, 61, 62]. Ponadto, pomimo jednoznacznych wyników badań w przypadku stopów Fe-Al-N, jak i gatunków stali niskostopowej z dodatkiem Al, niektórzy autorzy (m.in. Hanai) wskazują na możliwość tworzenia metastabilnego regularnego azotku Al (AlN), trwałego do ok. 650°C [63].

Metastabilne fazy przejściowe będące konsekwencją procesu wydzieleniowego zapoczątkowanego tworzeniem stref G-P (klastrow mieszanych) stanowią wydzielenia typu  $\alpha''$ - ( $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ ) i  $\gamma'$ - ( $\text{Fe}_4\text{N}$ ) otrzymane zgodnie ze schematem:

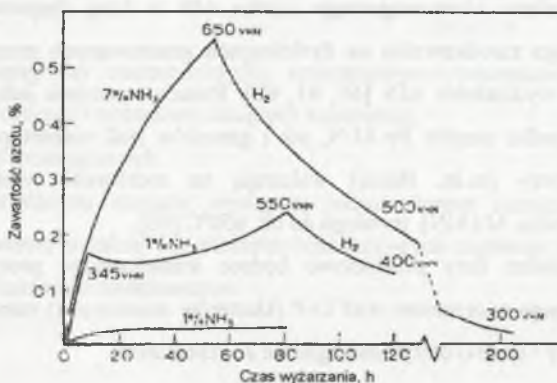
*Strefy G-P* → *fazy metastabilne* → *fazy przejściowe* → *wydzielenia równowagowe*  
 (klastery mieszane)      typu  $\alpha''$                       typu  $\gamma'$

Najpełniej przebieg procesów wydzieleniowych opisano dla stopów Fe-Mo-N [40, 53, 58], w których obserwowano wszystkie wymienione stadia i typy wydzielen (rys. 2.6).



Rys. 2.6. Skład chemiczny wydzieliń w azotowanym stopie Fe-3% at. Mo-N [58]  
 Fig. 2.6. Chemical composition of the precipitations in nitrided Fe-3% at. Mo-N alloy [58]

Obecność klastrowo stwierdzono w stopie Fe-Mo-N (5%Mo) zarówno w stanie azotowanym, jak i po późniejszych procesach wyżarzania w atmosferze  $H_2$  (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Wyżarzanie w atmosferze  $H_2$  w temperaturze  $580^\circ C$  azotowanego stopu Fe-Mo (5%) [53]  
 Fig. 2.7. Nitriding of Fe-Mo (5%) with subsequent reduction in  $H_2$  at  $580^\circ C$  [53]

W czasie azotowania stopu Fe-Mo (5%) przy niskim potencjale azotowym ( $1\% NH_3$  w atmosferze azotującej) powstaje roztwór nasycony azotem - brak jest homogenicznie zarodkujących wydzieliń. Tworzą się jedynie wydzielenia równowagowego azotku molibdenu. Natomiast przy potencjale wyższym ( $7\% NH_3$  w atmosferze) występują klastery mieszane. W tym przypadku obserwowano znaczny przyrost umocnienia stopu Fe-Mo [53].

W mikrostrukturze stopu Fe-Mo po wyżarzaniu w atmosferze H<sub>2</sub> identyfikowano klaster molibdenu. Zauważono, że klaster nie powstają w tym stopie w takich samych warunkach wyżarzania jak bez obecności azotku molibdenu. Badania metodami mikroskopii elektronowej potwierdziły tworzenie się w procesie azotowania klasterów mieszanych, o czym świadczą:

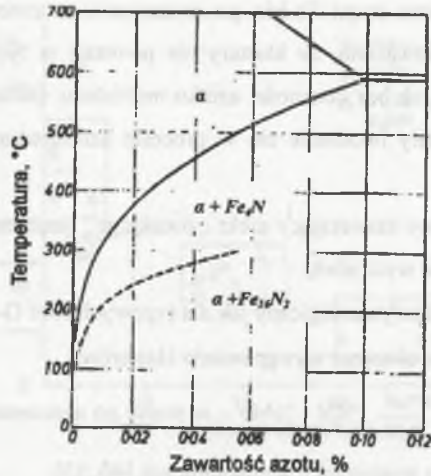
- obraz dyfrakcyjny zawierający efekt „streakingu” (smużenia) od refleksów osnowy, brak dyfrakcji od wydzieleni,
- obraz mikrostruktury analogiczny jak dla typowych stref G-P w stopach o sieci RSC,
- duża twardość w obszarze występowania klasterów,
- wartość ilorazu  $\frac{\%N}{\%Me}$  (%N i %Me – w stopie po azotowaniu) większa niż konieczna dla powstawania wydzieleni równowagowych [40, 53].

### 2.2.2. Kształtowanie mikrostruktury w procesie starzenia stopów Fe-Me przesyconych azotem

Zgodnie z układem równowagi fazowej Fe-N, podczas starzenia ferrytu azotowego wydziela się faza  $\gamma'$  - Fe<sub>4</sub>N (rys. 2.1). Nasycanie azotem prowadzi do uzyskania roztworu  $\alpha$  o stężeniu odpowiadającym równowadze  $\alpha$  - Fe<sub>4</sub>N w temperaturze procesu. Zawartość azotu w ferrycie w wyniku szybkiego chłodzenia po azotowaniu wynosi max. 0,1% (dla temperatury nasycania 590°C), podczas gdy równowagowe stężenie azotu w temperaturze pokojowej wynosi  $10^{-5}$  %N.

Starzenie stopów Fe-N, oprócz tworzenia fazy Fe<sub>4</sub>N, może prowadzić także do wydzielenia Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> – nierównowagowej fazy występującej w ograniczonym zakresie temperatury (rys.2.8). Jej obecność w stopach po azotowaniu obserwował L.J.Dijkstra [18], a także potwierdziło wielu innych autorów (Jack, Keh, Wriedt, Ferguson) [40, 64, 65, 66]. Jest to faza, której obecność stwierdzono również w hartowanych i nisko odpuszczonych stopach Fe-N [40, 67, 68].





Rys. 2.8. Fragment układu równowagi fazowej Fe-N („stabilnego i metastabilnego”) [40]  
 Fig. 2.8. Part of the („stable and metastable”) Fe-N phase diagram [40]

Największą rozpuszczalność azotu w ferrytcie – 0,1 % osiąga się podczas azotowania w temperaturze 590°C w atmosferze - 12% NH<sub>3</sub> i 88%H<sub>2</sub>. Szybkie chłodzenie pozwala na uzyskanie roztworu – ferrytu przesyconego azotem w temperaturze pokojowej. Następne starzenie ferrytu w temperaturze 20°C, ze względu na dużą ruchliwość dyfuzyjną atomów azotu, prowadzi do homogenicznego wydzielenia dyskowych klasterów tego pierwiastka - stref G-P w płaszczyznach {001} osnowy. Szybkość ich zarodkowania oraz trwałość zależą od temperatury starzenia oraz początkowego stopnia przesylenia ferrytu [69].

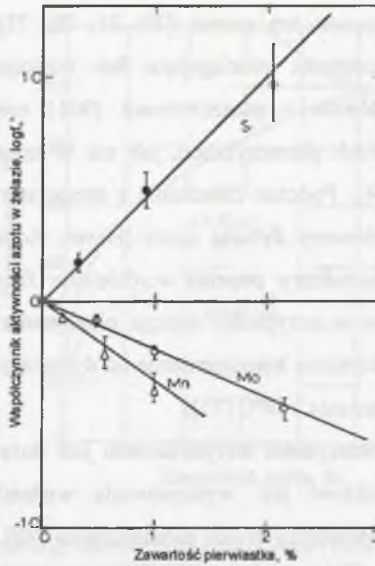
Podwyższenie temperatury i zwiększenie czasu starzenia sprawia, że metastabilne strefy G-P ulegają ciągłej przemianie; następuje „porządkowanie” atomów azotu i tworzy się metastabilna, tetragonalna faza o sieci RPC – Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (α''). W temperaturze > 250°C (inne dane literaturowe >170°C) ulega przemianie w fazę γ' -Fe<sub>4</sub>N o sieci RSC. Faza α'' występuje w mikrostrukturze w postaci cienkich płytek wydzielających się w płaszczyznach {001} i jest koherentna z osnową [40]. W przypadku małego przesylenia ferrytu (~0,01 % N) nie tworzą się strefy G-P, lecz tylko wydzielenia α'' - Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> [40]. Zarodkowanie tej fazy przy małym przesyleniu wymaga dyfuzji azotu dalekiego zasięgu i wtedy proces ten ma charakter wydzielenia heterogenicznego, głównie na dyslokacjach. Wydzielenia fazy α'' mają tę samą orientację względem osnowy co wydzielenia homogeniczne - {001}<sub>α</sub> (Keh, Wriedt) [64]. Dlatego warunkiem koniecznym do zarodkowania fazy Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> w ferrytcie o małym przesyleniu azotem jest obecność dyslokacji. Obecność naprężeń rozciągających lub ściskających w trakcie wydzielenia w ferrytcie o małym przesyleniu jest czynnikiem



przyspieszającym i ułatwiającym ten proces [70, 71, 72, 73]. Natomiast w ferrycie o większym przesyceciu naprężenia rozciągające lub ściskające sprawiają, że proces wydzieleniowy zachodzi głównie w płaszczyznach {001} normalnych do kierunku ich działania, a nie we wszystkich płaszczyznach, jak ma to miejsce w stopie wyżarzonym (Nakada, Lesie, Churay) [74]. Podczas chłodzenia z temperatury wydzielenia fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  następuje jej rozrost kontrolowany dyfuzją azotu (Hayes, Roberts, Grieveson) [75]. Stąd proces kształtowania mikrostruktury poprzez wydzielenie fazy  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  obejmuje jej zarodkowanie homogeniczne w przypadku dużego przesycecia ( $\sim 0,1\%$  N) i temperatury starzenia  $< 50^\circ\text{C}$  oraz zarodkowanie heterogeniczne na dyslokacjach dla małego przesycecia ( $\sim 0,01\%$  N) i temperatury starzenia  $> 50^\circ\text{C}$  [75].

W przypadku gdy przesycecie ferrytu azotem jest duże i starzenie odbywa się w wysokiej temperaturze, możliwe jest występowanie wydzielen  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  zarodkujących jednocześnie według dwóch przedstawionych mechanizmów [40]. Podwyższenie temperatury starzenia powyżej trwałości cieplnej fazy  $\alpha''$  powoduje jej rozpuszczenie i tworzenie się wydzielen  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ . W czasie chłodzenia ciągłego możliwe jest ponowne wydzielenie fazy  $\alpha''$ , ale o znacznie większej dyspersji niż podczas chłodzenia izotermicznego.

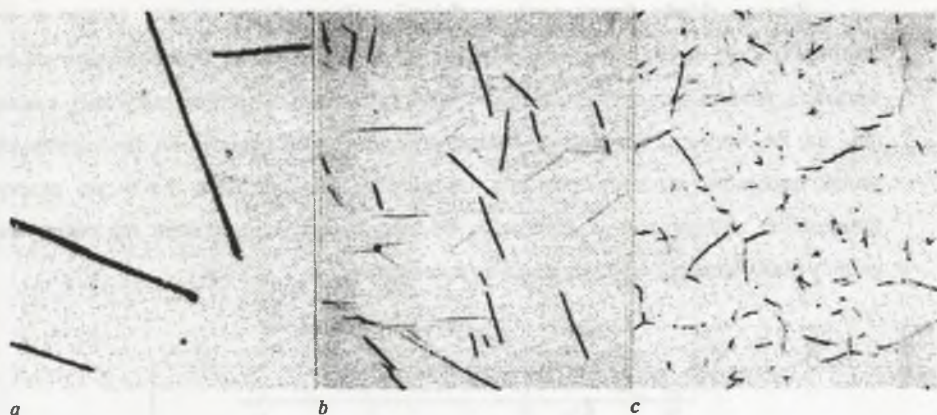
W wielu pracach obserwowano znaczny wpływ pierwiastków stopowych na proces starzenia ferrytu azotowego. Obecność małej zawartości pierwiastków stopowych w ferrycie azotowym w nieznacznym stopniu lub prawie nie wpływa na rodzaj wydzielających się faz w procesie starzenia [114]. Wynika to z faktu, że w temperaturze starzenia  $< 350^\circ\text{C}$  ruchliwość dyfuzyjna atomów pierwiastków stopowych jest bardzo mała i wydzielają się jedynie azotki żelaza  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  lub  $\text{Fe}_4\text{N}$ . Ich obecność zmienia jednak aktywność wszystkich składników stopu, oddziałując jednocześnie na szybkość zarodkowania, dyspersję, rozmiary i rozmieszczenie wydzielających się faz  $\alpha''$  i  $\gamma'$ , ponieważ większość pierwiastków stopowych zmienia współczynnik aktywności ( $f_{\text{N}}^x$ ) azotu w ferrycie. Mangan, molibden oraz większość metali przejściowych zmniejszają ten współczynnik w porównaniu do żelaza, a krzem, węgiel i aluminium - zwiększają (rys. 2.9).



Rys. 2.9. Wpływ Si, Mn, Mo na współczynnik aktywności azotu w żelazie w temperaturze 500°C [40]  
 Fig. 2.9. Effect of Si, Mn, Mo on the activity coefficient of nitrogen in iron at 500°C [40]

Oznacza to, że rozpuszczalność azotu w ferrycie zawierającym składniki stopowe podwyższające współczynnik aktywności –  $f_N^x$  zmniejsza się oraz zwiększa, gdy występujące dodatki zmniejszają wartość tego współczynnika. Konsekwencją tej zmiany jest mniejsza lub większa gęstość wydzieleni azotków żelaza tworzących się w czasie starzenia w porównaniu do powstających w czasie starzenia ferrytu azotowego, co wynika ze zróżnicowania szybkości ich zarodkowania.

Wzrost wartości współczynnika  $f_N^x$  powoduje większą szybkość zarodkowania azotków  $\alpha''$  i  $\gamma'$ . Dlatego ich wydzielenia w stopach zawierających Si mają znacznie większą dyspersję w porównaniu do czystego żelaza czy stopów zawierających dodatki Mo lub Mn (rys. 2.10) [40, 76, 77].



Rys. 2.10. Wydzielenia  $Fe_4N$  w ferrycie po starzeniu w temperaturze  $250^{\circ}C$  w czasie 24 h:

a) stop Fe-Mo, b) czyste żelazo, c) stop Fe-Si [40]

Fig. 2.10. Precipitation of  $Fe_4N$  after quench-aging 24 h at  $250^{\circ}C$ : a) Fe-Mo, b) pure iron,

c) Fe-Si [40]

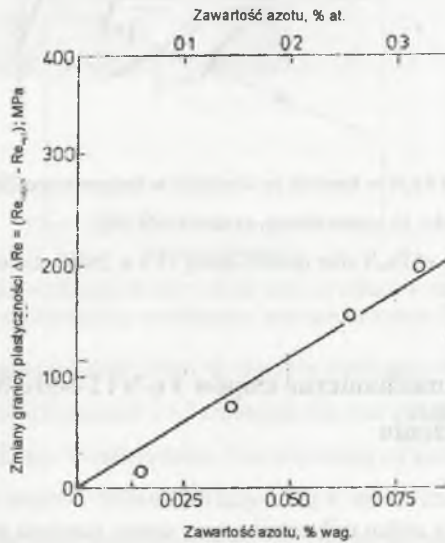
### 2.3. Właściwości mechaniczne stopów Fe-N i Fe-Me-N po przesyleniu azotem i starzeniu

Konsekwencją zmian mikrostruktury w czasie starzenia przesyconego azotem ferrytu jest zmiana jego właściwości fizycznych i mechanicznych. Ustalenie więc rezystywności, ciepła przemiany, współczynnika przewodności cieplnej, a także współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej niezbędne jest do jakościowego i ilościowego opisu zmian zachodzących w mikrostrukturze. Jest to podstawa do wyznaczenia, na przykład, energii aktywacji wydzielenia poszczególnych faz i określenia kinetyki tych procesów [78, 79, 80].

Aplikacyjne znaczenie mają zmiany właściwości mechanicznych spowodowane zmianami mikrostruktury podczas starzenia. Odniesione do mikrostruktury i właściwości azotowanych stopów żelaza przyczyniają się do modyfikacji zarówno technologii azotowania, jak i metod doboru materiałów na elementy maszyn wymagające utwardzenia powierzchniowego. Dodać należy, że badania dotychczas prowadzone w tym zakresie praktycznie dotyczą w większości stopów Fe-N [81], natomiast mniej jest danych dla stopów Fe-Me-N.



Zmianę składu fazowego i morfologii mikrostruktury stopów żelaza w wyniku azotowania oraz ewentualnie następującego po nim wyżarzania charakteryzuje się zwykle wartością właściwości wytrzymałościowych określonych w próbie statycznej rozciągania ( $R_{0.2}$  lub  $Re$ ,  $Rm$ ) oraz twardością. Analiza wyników badań właściwości mechanicznych jako skutek procesów starzenia powinna uwzględnić fakt, że stop Fe-N po przesycaeniu (umocnienie roztworowe) w zależności od stopnia nasycenia azotem ma różne wartości granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie (rys. 2.11).



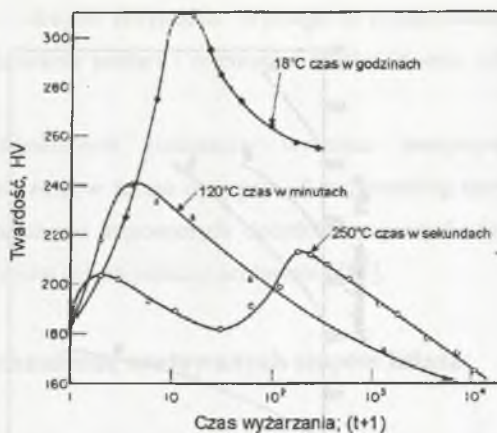
Rys. 2.11. Wpływ zawartości azotu na zmianę granicy plastyczności przesyconego ferrytu (stop Fe-N). Temperatura badania,  $T = 23^{\circ}\text{C}$  [81]

Fig. 2.11. Nitrogen concentration dependence of  $\Delta\sigma$  at room temperature for solid solutions of nitrogen-iron [81]

Przyrost wartości granicy plastyczności  $\Delta Re$  (w porównaniu do granicy plastyczności czystego żelaza) jest proporcjonalny do stężenia azotu w roztworze. Przyrost umocnienia w odniesieniu do granicy plastyczności wynosi  $\sim 2360$  MPa na 1% rozpuszczonego azotu [81]. Ten efekt umocnienia roztworu potwierdza dane uzyskane we wcześniejszych pracach (Baird, Roberts) [82, 83] i zgodny jest z wynikami badań monokryształów, dla współczynnika Taylora  $m=2$ ; ( $\sigma = m\tau$ ) [81].

Starzenie przesyconych stopów Fe-N prowadzi do dalszych zmian właściwości mechanicznych. Na przykład, zmiany twardości (rys. 2.12) zachodzące w czasie starzenia w zakresie temperatury  $18 - 250^{\circ}\text{C}$  wskazują na występowanie charakterystycznego maksimum dla stopu po określonym czasie i w danej temperaturze starzenia.

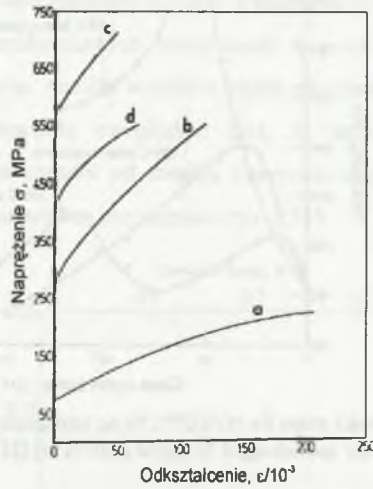




Rys. 2.12. Zależność twardości stopu Fe-N (0,07% N) od temperatury i czasu starzenia [81]  
 Fig. 2.12. Hardness curves for quench-aged N-ferrite (0,07% N) [81]

Największa twardość stopu dla temperatury starzenia - 18°C odpowiada homogenicznemu tworzeniu się stref G-P azotu (klasterów azotu) na płaszczyznach {001} osnowy. Przestarzenie stopu (wydzielanie  $Fe_{16}N_2$  w temperaturze 120°C czy  $Fe_4N$  w 250°C) powoduje znaczne zmniejszenie efektu umocnienia. Wynika stąd, że stopień umocnienia stopu silnie zależy od morfologii mikrostruktury (stadium procesu wydzieleniowego) będącej skutkiem zachodzących przemian w czasie starzenia.

Znacznie czulszym miernikiem zmiany mikrostruktury stopów Fe-N w procesie starzenia są krzywe zależności  $\sigma=f(\epsilon)$  otrzymane w próbie statycznej rozciągania i wartości  $R_{0,2}$  i  $R_m$ . Analiza krzywych  $\sigma=f(\epsilon)$ , (rys. 2.13), pozwoliła ustalić, że największy przyrost naprężenia odpowiadającego granicy plastyczności obserwuje się po starzeniu stopu Fe-N w temperaturze 23°C. Przyrost ten wynosi ~500MPa – w porównaniu do czystego żelaza – i jest efektem kształtowania mikrostruktury odpowiadającemu stadium tworzenia się stref G-P azotu w badanym stopie podczas starzenia. Jest porównywalny do efektu umocnienia wywołanego tworzeniem się klasterów mieszanych (stref G-P) podczas azotowania stali niskostopowej. Przestarzenie stopu (wydzielanie faz  $\alpha''$  lub  $\gamma'$ ) powoduje obniżenie właściwości wytrzymałościowych [81].



Rys. 2.13. Krzywe  $\sigma=f(\epsilon)$  dla: a) czyste żelazo; b) żelazo azotowane (0,08 % N) i szybko chłodzone (przesycone); c) żelazo azotowane (0,08% N), starzone - 23°C; d) żelazo azotowane (0,08 % N), starzone - 100°C [81]

Fig. 2.13. Stress-strain curves for: a) annealed pure iron; b) nitrated and quenched (0,08 % N); c) quench-aged at 23°C; d) quench-aged at 100°C [81]

Odształcenie plastyczne stopów umocnionych wydzieleniowo określa mechanizm oddziaływania dyslokacji z wydzieleniami [50]. Dyslokacje przemieszczające się w płaszczyźnie poślizgu (zawierającej wydzielenia) oddziałują z polami naprężeń dalekiego zasięgu wytworzonymi wokół wydzielen oraz omijają cząsteczki lub je przecinają. Do opisu zmian umacniania stopu Fe-N na różnych etapach kształtowania mikrostruktury stosuje się zależności Motta i Nabarro, Orowana i Ansell oraz Lenela (Keh, Wriedt, Łachtin) [50, 51, 64].

Najlepszą zgodność danych doświadczalnych z założeniami teoretycznymi umocnienia stopów Fe-N w różnych stadiach starzenia otrzymano dla zależności Ashella-Lenela ( $\delta = \sqrt{\frac{GbG^*}{2\lambda C}}$ ). Granica plastyczności stopów Fe-N po starzeniu jest funkcją odległości między wydzieleniami, natomiast w mniejszym stopniu zależy od ich objętości względnej [50, 51].

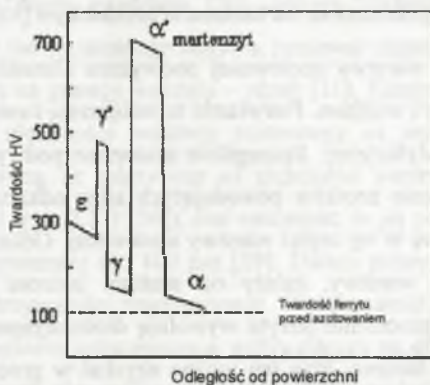
Stopień umocnienia stopów Fe-Me-N określony na podstawie zależności Motta-Nabarro ( $\tau = 2G\epsilon f$ ) dla wydzielen koherentnych i Orowana ( $\tau = \tau_0 + \alpha \frac{Gb}{\lambda}$ ) dla wydzielen niekoherentnych wskazuje, że możliwe jest osiągnięcie maksymalnego umocnienia roztworu

zarówno w jednym, jak i drugim przypadku. Wymaga to przeprowadzenia optymalizacji mikrostruktury, tj. kształtowania postaci i rozmiarów cząsteczki oraz odległości pomiędzy nimi [50, 57, 84].

Realizacja przedstawionych postulatów wymusza precyzyjny dobór składu chemicznego technicznych stopów żelaza oraz prawidłowy przebieg nasycania ich azotem. Ustalono, że spośród dotychczas stosowanych dodatków stopowych, tytan najefektywniej wpływa na umocnienie stopów żelaza podczas azotowania [85].

## 2.4. Właściwości mechaniczne azotowanych stopów żelaza

Miarą jakości i podstawową właściwością warstw azotowanych jest ich twardość. Ocena warstw azotowanych z uwzględnieniem kryterium twardości dokonywana jest na podstawie twardości powierzchniowej oraz rozkładu twardości na głębokości warstwy (w przekroju). Twardość warstwy azotowanej zależy od składu fazowego i mikrostruktury. Składniki fazowe tworzące warstwę azotowaną w żelazie mają zróżnicowaną twardość (rys. 2.14).

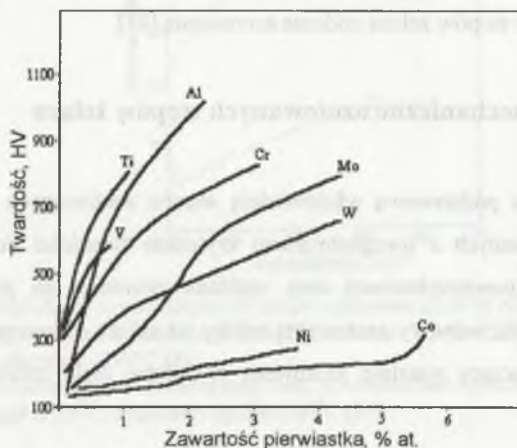


Rys. 2.14. Twardość składników fazowych warstwy azotowanej w żelazie [11]

Fig. 2.14. Hardness of the components of nitrided layer on iron [11]

Największą twardością w warstwie odznacza się faza  $\alpha'$  - martenzyt azotowy. Faza ta nie jest jednak składową warstwy azotowanej otrzymywanej w procesach niskotemperaturowego azotowania, tj. do temperatury  $590^{\circ}\text{C}$ . Spośród faz tworzących warstwę w tych procesach największą twardość ma faza  $\gamma$  -  $\text{Fe}_4\text{N}$ , następnie faza  $\epsilon$  -  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  oraz  $\alpha_{\text{N}}$  - ferryt azotowy. W przypadku stali niestopowej oznacza to, że maksymalna

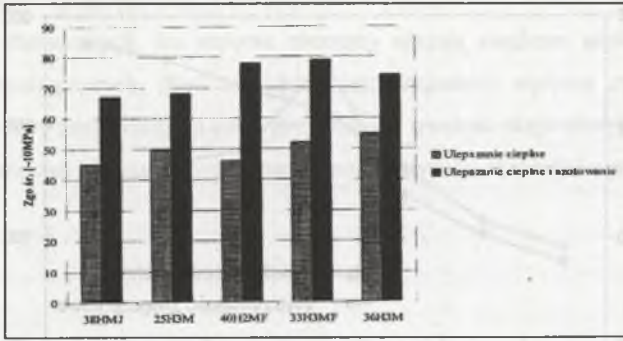
twierdosc warstwy skoncentrowana jest w jej powierzchniowej strefie związków, zaś twierdosc strefy dyfuzyjnej jest niewielka, nieznacznie różniaca się od twierdosci rdzenia, tj. twierdosci stali przed azotowaniem. Wzrost twierdosci warstwy azotowanej w stali można uzyskac poprzez odpowiedni dobór jej skladu chemicznego. Pierwiastki stopowe w istotny sposób zwiększaja twierdosc warstwy azotowanej (rys. 2.15).



Rys. 2.15. Wpływ składników stopowych na twierdosc warstwy azotowanej [11]  
 Fig. 2.15. Influence of alloying elements on the hardness of nitrided layer [11]

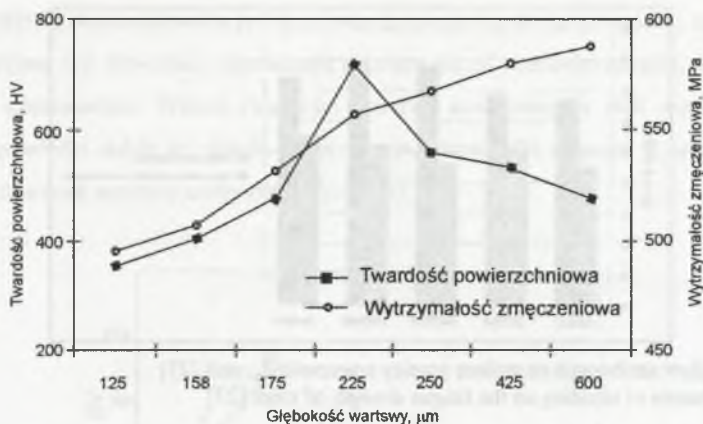
Najsilniej twierdosc warstwy azotowanej podwyższa aluminium i tytan, w dalszej kolejności chrom, molibden i wolfram. Pierwiastki te zwiększaja twierdosc warstwy zarówno w strefie związków, jak i dyfuzyjnej. Szczególnie skutecznie podwyższaja twierdosc strefy dyfuzyjnej, poprzez tworzenie azotków powodujacych silne odkształcenia sprężyste sieci ferrytu stanujacego osnowę w tej częsci warstwy azotowanej. Odkształcenie to, a zarazem umocnienie w tej strefie warstwy, zależy od stadium procesu wydzieleniowego faz azotkowych. Największe umocnienie ferrytu wywołuja drobnodispersyjne wydzielenia faz azotkowych, koherentne z osnową. Stan ten można uzyskac w procesach azotowania stali stopowej w temperaturze 500÷520°C. Zwiększenie twierdosci warstwy azotowanej pociaga za sobą poprawę innych wlasności mechanicznych azotowanych elementów maszyn, jak: wytrzymałość zmęczeniowa, odporność na zmęczenie stykowe oraz odporność na zużycie przez tarcie, na zacieranie i inne. Azotowanie w istotny sposób zwiększa wytrzymałość zmęczeniową tak stali stopowej (rys.2.16), jak i niestopowej, od 30 do 50% [27].





Rys. 2.16. Wpływ azotowania na zmianę granicy zmęczenia  $Z_{go}$  stali [27]  
 Fig. 2.16. Influence of nitriding on the fatigue strength of steel [27]

Głównym czynnikiem decydującym i jednocześnie przyczyniającym się do wzrostu wytrzymałości zmęczeniowej jest korzystny stan naprężeń w przekroju azotowanego elementu. Powstanie naprężeń ściskających w warstwie azotowanej jest główną przyczyną jej poprawy [10, 86, 87, 88]. Innymi czynnikami wpływającymi na wytrzymałość zmęczeniową azotowanych elementów maszyn jest mikrostruktura warstwy, jej głębokość oraz wytrzymałość rdzenia wynikająca z ulepszenia cieplnego przed azotowaniem. Największy wpływ na jej wzrost ma mikrostruktura i umocnienie strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej, a nie powierzchniowej strefy związków [30]. Istnieją również poglądy, że morfologia mikrostruktury warstwy nie ma istotnego wpływu, ponieważ często obserwuje się inicjowanie pęknięć zmęczeniowych na granicy warstwa – rdzeń [11]. Kontrowersje występują również odnośnie do wpływu głębokości warstwy azotowanej na wytrzymałość zmęczeniową. Niektórzy autorzy twierdzą, że zależy ona od głębokości warstwy (zwiększa się wraz ze wzrostem jej głębokości (rys. 2.17) [30]), inni natomiast, że jej poprawa występuje tylko do głębokości warstwy wynoszącej ok. 100  $\mu\text{m}$  [89]. Dalszy przyrost głębokości warstwy nie wpływa na zmianę wytrzymałości zmęczeniowej. Wytrzymałość na rozciąganie stali przed azotowaniem jest czynnikiem jednoznacznie wpływającym na efekt zmiany wytrzymałości zmęczeniowej azotowanych elementów. Im wyższa wytrzymałość przed azotowaniem, tym większa wytrzymałość zmęczeniowa po azotowaniu. Zależność ta wynika z faktu, że warstwy azotowane otrzymane na podłożu o większej wytrzymałości charakteryzują się większą twardością i wyższymi wartościami naprężeń ściskających w nich występujących.



Rys. 2.17. Wpływ głębokości warstwy azotowanej na twardość powierzchniową i wytrzymałość zmęczeniową stali [30]

Fig. 2.17. Relation of case depth with surface hardness and fatigue strength [30]

Wpływ warstwy azotowanej na wytrzymałość zmęczeniową jest jednym z najlepiej poznanych zagadnień badawczych odnoszących się do właściwości mechanicznych stali azotowanej [90, 91, 92, 93]. Zaliczyć można również do nich właściwości tribologiczne tj. odporność na zużycie przez tarcie, odporność na zmęczenie stykowe czy zacieranie [94, 95, 96]. Najmniej danych literaturowych dotyczy właściwości mechanicznych stali po azotowaniu, przede wszystkim udarność, odporności na pęknięcie czy nawet podstawowych wskaźników wytrzymałościowych - granicy plastyczności  $R_e$  czy wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$ . Badania udarność stali azotowanej wykazały znaczny jej spadek w porównaniu do stanu po wyżarzaniu normalizującym czy ulepszaniu cieplnym. Jest większy w przypadku azotowania normalizowanej stali niskostopowej w porównaniu do jej azotowania po ulepszaniu cieplnym [97]. Efekt ten jest tym silniejszy, im większe jest umocnienie w obszarze warstwy azotowanej oraz im więcej jest wydzieleni kruchych faz azotkowych na granicach ziaren [97]. Zagadnienia odporności na pęknięcie zarówno samych warstw azotowanych, jak i azotowanych elementów maszyn są nielicznie reprezentowane w przedmiotowej literaturze [98, 99]. Podejmowane są próby określenia krytycznej wartości współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  dla warstw azotowanych [100, 101] na podstawie testu Palmqvista oraz próby określenia tego współczynnika dla azotowanych elementów maszyn [102]. Podobnie mało danych literaturowych dotyczy problemu ich wytrzymałości na rozciąganie po azotowaniu i wpływu warstwy azotowanej na zmianę  $R_e$  i  $R_m$  w porównaniu do stali w stanie wyżarzonym bądź ulepszonym cieplnie [103]. Zwykle celem azotowania jest

wytworzenie warstwy azotowanej, a nie poprawa wytrzymałości. Jednak często, na przykład w reaktorach chemicznych, ich stalowe elementy ulegają ciągłemu azotowaniu podczas procesów technologicznych. Stąd niezbędna jest znajomość wpływu zwiększającej się głębokości warstwy azotowanej na ich wytrzymałość i trwałość eksploatacyjną w warunkach działających naprężeń rozciągających i chemicznej aktywności składników procesu.



### 3. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH – ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Przedstawiona analiza wybranych zagadnień z zakresu azotowania stopów żelaza wskazuje na istotne zróżnicowanie stopnia poznania poszczególnych zagadnień. W literaturze najczęściej są prezentowane wyniki badań dotyczące procesów wydzieleniowych zachodzących w czasie nasycania azotem modelowych, dwuskładnikowych stopów żelaza z pierwiastkami azotkotwórczymi [49, 54, 55, 56, 61], technologii azotowania stali i wpływu warunków procesu na skład fazowy, mikrostrukturę i głębokość warstw azotowanych [11, 30, 31], wpływu azotowania na wytrzymałość zmęczeniową stali [90, 91, 92, 93], właściwości tribologicznych azotowanych elementów maszyn [94, 95]. Na podstawie danych literaturowych stwierdzono, że procesy wydzieleniowe w czasie azotowania stali porównać można do procesów zachodzących podczas konwencjonalnego starzenia roztworów przesyconych, jak np. w stopach Al-Cu [40]. Stadium procesu wydzieleniowego po azotowaniu zależy od warunków procesu: temperatury, czasu, rodzaju atmosfery (jej potencjału azotowego) oraz składu chemicznego stopu [40, 54, 55]. Właściwości warstw azotowanych, głównie twardość strefy dyfuzyjnej, są wynikiem odkształceń sprężystych sieci osnowy, w której miał miejsce proces wydzieleniowy. Największe umocnienie warstwy występuje w stadium wydzielenia drobnodispersyjnych, koherentnych faz azotkowych [40]. Efektowi umocnienia w strefie dyfuzji azotu towarzyszy powstawanie naprężeń ściskających zwiększających wytrzymałość zmęczeniową azotowanej stali oraz właściwości tribologiczne warstwy azotowanej [10, 85, 86]. Nieliczne są w literaturze informacje na temat wpływu azotowania na właściwości mechaniczne stali: udarność, wytrzymałość na rozciąganie czy skłonność do pęknięcia warstw azotowanych oraz azotowanych elementów maszyn. Również nielicznie reprezentowane są w literaturze prace dotyczące możliwości kształtowania mikrostruktury warstwy azotowanej, głównie w jej strefie dyfuzyjnej, w procesach przesycań i starzenia. W szczególności dotyczy to stopów o małej zawartości pierwiastków stopowych, co umożliwia wykorzystanie rozpuszczonego azotu nie tylko do umocnienia wydzieleniowego, ale także roztworowego.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że dane literaturowe dotyczące aktualnych badań procesów azotowania technicznych stopów żelaza koncentrują się ciągle na zagadnieniach kształtowania mikrostruktury warstwy w aspekcie zwiększenia wytrzymałości zmęczeniowej, odporności na ścieranie oraz odporności na korozję. Prace te w większości związane są z



opracowywaniem nowych technologii azotowania, głównie jonowego. Ocena wytrzymałości, określanej w próbie statycznej rozciągania ( $R_e$ ,  $R_m$ ) czy odporności na pękanie (współczynnik  $K_{IC}$ ) azotowanych elementów maszyn wykonanych z tych stopów jest rzadko reprezentowana w literaturze przedmiotu. Na podstawie stanu literatury i dotychczasowych badań własnych przyjęto założenie, że zagadnienia dotyczące możliwości kształtowania mikrostruktury warstwy, głównie w obszarze jej strefy dyfuzyjnej, w wyniku przesycenia ferrytu stopowego azotem i jego kontrolowanego wydzielania się w kolejnych procesach cieplnych po azotowaniu, są istotne dla praktyki przemysłowej i wyjaśniają zagadnienie temperaturowej stabilności mikrostruktury i właściwości warstw azotowanych także w długotrwałej eksploatacji. Z reguły, podczas eksploatacji elementów maszyn i konstrukcji w warunkach wywołujących proces azotowania wzrost głębokości warstwy dotyczy głównie jej strefy dyfuzyjnej. Dlatego założono w badaniach i szczególną uwagę zwrócono na procesy dyfuzyjne i wydzieleniowe w tej strefie oraz wynikające stąd właściwości mechaniczne, a zwłaszcza przejście materiału w stan kruchy.

Na podstawie przytoczonych przesłanek literaturowych oraz badań własnych sformułowano następujące tezy pracy:

- *procesy przesycania i starzenia pozwalają kształtować mikrostrukturę i właściwości strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej stopów żelaza niezależnie od efektów prowadzonego uprzednio procesu azotowania,*
- *azotowanie stalowych elementów maszyn i konstrukcji zmienia ich objętościowe właściwości wytrzymałościowe, w skrajnych przypadkach prowadząc do utraty plastyczności i przejścia w stan kruchy.*

Celem udowodnienia tez pracy w badaniach skoncentrowano się na: *określeniu zmian mikrostruktury i właściwości wytrzymałościowych strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej w wyniku procesów przesycania i starzenia dwuskładnikowych stopów żelaza, ustaleniu wpływu warstwy azotowanej na właściwości wytrzymałościowe, w tym odporności na pękanie wybranych gatunków maszynowej stali stopowej.*

Szczególną uwagę, ze względu na stabilność mikrostruktury warstwy azotowanej i trwałość elementów maszyn i konstrukcji podczas eksploatacji, zwrócono na: *analizę procesów wydzieleniowych z przesyconego azotem ferrytu stopowego, porównywalnych do zachodzących w obszarach strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej o zbliżonym stężeniu azotu oraz wpływ otrzymanej mikrostruktury na właściwości wytrzymałościowe stref dyfuzyjnych warstw azotowanych i azotowanych próbek stali.*

## 4. MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

### 4.1. Materiały do badań i warunki azotowania

Do badań wytypowano żelazo Armco oraz dwa dwuskładnikowe stopy żelaza: Fe-Al i Fe-Mo (tabela 1). Aluminium i molibden są podstawowymi pierwiastkami stopowymi stali do azotowania. Ich zawartość w % at. w tych stopach wynosi odpowiednio 0,7 i 0,3 (0,3 i 0,5% wag.). Stopy te w pracy oznaczane będą jako: *Fe – 0,3 Al* i *Fe – 0,5 Mo*.

Tabela 1

Stop	Skład chemiczny badanych stopów Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo							
	Zawartość pierwiastków, %							
	C	Mn	Si	Cr	V	N	Al	Mo
Fe + Armco	0,001	0,05	0,01	0,01	-		-	-
Fe – 0,3Al	0,002	0,08	0,004	0,06	0,02	0,0057	0,33	0,002
Fe – 0,5Mo	0,002	0,1	0,008	0,03	0,005	0,002	0,004	0,51

Ponadto badaniom poddano: *stal maszynową stopową do azotowania 33H3MF* (PN-89/H-84030/03 lub **33CrMoV12-3-2** wg PN-EN10083-1) oraz *stal maszynową stopową do ulepszenia cieplnego i hartowania powierzchniowego 40HM* (PN-89/H-84030/04 lub **40CrMo4-4** wg PN-EN10083-1) (zalecaną do azotowania) o składzie chemicznym podanym w tabeli 2.

Tabela 2

Gatunek stali	Skład chemiczny badanych stali 33H3MF i 40HM (wg analizy)									
	Zawartość pierwiastków, %									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Mo
33H3MF	0,35	0,66	0,26	0,024	0,035	2,62	-	-	0,27	0,42
40HM	0,42	0,52	0,26	0,023	0,010	0,98	0,19	0,10	-	0,18

Azotowanie prowadzono w temperaturze  $T_A=520^{\circ}\text{C}$  w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku ( $\text{NH}_3$ ). Czas azotowania dwuskładnikowych stopów żelaza Fe-Al i Fe-Mo wynosił 70 i 170 h, natomiast stali 33H3MF i 40HM, 6÷150 h. Dodatkowo dla żelaza Armco i stali 33H3MF przeprowadzono azotowanie jonowe w tej samej temperaturze.

Stopy Fe-Al i Fe-Mo azotowano w stanie wyżarzonym o strukturze jednofazowej – ferrytu stopowego i twardości odpowiednio 100 i 120 HV<sub>0,1</sub>. Zróżnicowanie czasu azotowania, dla stopów dwuskładnikowych, gwarantowało pełne przeazotowanie przekroju próbki ( $d = 3$  mm) oraz uzyskanie w nim strefy dyfuzyjnej o stałej zawartości azotu. Ilość azotu zależała od czasu azotowania. Dodatkowo stopy dwuskładnikowe, po azotowaniu, chłodzono w ciekłym azocie w celu uzyskania w strefie dyfuzyjnej warstwy roztworu  $\alpha$  przesyconego azotem. Tak otrzymaną strefę roztworową poddano starzeniu w temperaturze  $T_s = 150\div 480^{\circ}\text{C}$  w celu ukształtowania jej końcowej mikrostruktury.

Próbki stali 33H3MF i 40HM po azotowaniu chłodzono razem z piecem w atmosferze gazu ochronnego – argonu w celu uzyskania równowagowego składu fazowego warstwy azotowanej. Badane gatunki stali azotowano w stanie ulepszonym cieplnie o strukturze sorbitycznej i twardości – 30HRC (283 HV<sub>30</sub>). W przypadku azotowania stali zmiana czasu procesu pozwoliła na otrzymanie warstw o różnej głębokości, a więc o różnym udziale powierzchni ich przekroju w całkowitej powierzchni przekroju poprzecznego próbek. Udział warstwy w przekroju badanych próbek określano jako  $S_w/S_o$ , gdzie  $S_w$  - powierzchnia warstwy w przekroju, a  $S_o$  - powierzchnia przekroju poprzecznego próbki.

## 4.2. Metodyka badań

Do badań stosowano próbki okrągłe i płaskie przeznaczone do przeprowadzenia próby statycznej rozciągania zgodnie z PN-EN 10002-1-AC1:1998.

Ze stopów dwuskładnikowych Fe-Al i Fe-Mo wykonano próbki o średnicy  $d_0 = 3$  mm i długości  $L = 50$  mm, natomiast ze stali 33H3MF i 40HM - dwa rodzaje próbek wytrzymałościowych:

- okrągłe: średnica  $d_0 = 5, 6$  i  $8$  mm (powierzchnia przekroju  $S_0 = 19,6, 28,2$  i  $50,2$  mm<sup>2</sup>);  
długość pomiarowa  $L_0 = 5d_0$ ,
- płaskie: grubość  $g = 3, 4$  i  $6$  mm (powierzchnia przekroju  $S_0 = 42, 56$  i  $84$  mm<sup>2</sup>),
- płaskie: grubość  $g = 0,5$  mm,

Dla potrzeb badawczych wykorzystano także wycinki z tych próbek oraz próbki specjalne, zgodnie z wymogami metodyki.

Badania mikrostruktury stopów i warstw azotowanych wykonano na mikroskopie świetlnym Neophot II, na zglądach trawionych *Nitale*m oraz na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) Philips 200 na cienkich foliach (krażki o średnicy 3 mm ścieniano



mechanicznie, a następnie polerowano elektrochemicznie metodą „jet” do uzyskania perforacji).

Badania dylatometryczne przeprowadzono na dylatometrze różnicowym *Adamel DB*. Stosowano głowicę VHS do zapisu bezpośredniego oraz mikroizotermiczną. Badania przeprowadzono w zakresie temperatury 20-600°C, przy prędkości nagrzewania – 1,5°C/min (dla zapisu bezpośredniego) oraz w temperaturze – 300°C i czasie – 6h.

Badania kalorymetryczne przeprowadzono na kalorymtrze Perkin Elmer I dla przesyconych azotem dwuskładnikowych stopów Fe-Mo i Fe-Al. Prowadzono je w zakresie temperatury 20-750°C przy różnej prędkości nagrzewania (od 10 do 80 °C/min). Otrzymane zapisy DSC były podstawą do wyznaczenia energii aktywacji występujących procesów.

Zastosowano metodę Kissingera korzystając z zależności [119]

$$\frac{d \ln\left(\frac{\Phi}{T_m^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_A}{R} \quad (1)$$

gdzie:  $\Phi$  – prędkość nagrzewania,

$T_m$  – temperatura maksymalnej szybkości reakcji,

$E_A$  – energia aktywacji,

$R$  – uniwersalna stała gazowa.

Właściwości wytrzymałościowe badanych stopów ( $R_e$  i  $R_m$ ) określono w próbie statycznej rozciągania oraz w próbie udarowej rozciągania. Badania wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 1115 stosując prędkość odkształcania  $\dot{\epsilon} = 0,8$  mm/s oraz na młocie Charpy'ego. Udarowe rozciąganie azotowanych stali i żelaza Armco przeprowadzono na próbkach okrągłych o średnicy 4 i 6 mm. Umowną średnią wartość naprężenia  $\sigma_u$  [MPa] obliczono z zależności:

$$\sigma_u = \frac{Ku}{\Delta Lu So} \cdot \text{MPa} \quad (2)$$

gdzie:  $Ku$  - wartość energii zerwania,  $\Delta Lu$  - wydłużenie całkowite próbki,  $So$  - pole powierzchni przekroju początkowego.

Naprężenia własne w warstwach azotowanych określono metodą Weissmana - Philipsa oraz metodą rentgenowską ( $\sin^2\psi$ ) [120, 121]. Metodą rentgenowską wyznaczono



naprężenia własne w strefie związków warstwy w obszarze występowania litej i ciągłej fazy Fe<sub>4</sub>N.

Jednym z podstawowych zadań badawczych przyjętym w pracy jest ocena odporności na pękanie warstw azotowanych. Standardowe metody określania wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  stosowane w mechanice pękania nie mogą być wykorzystane ze względu na małą głębokość warstw azotowanych < 1mm. Dlatego ich odporność na pękanie ustalono przeprowadzając próbę Palmqvista [100]. Dobrano obciążenia powodujące mikropęknięcia w narożach tworzącego się odcisku (20-200N dla azotowanej stali 40HM i 33H3MF). Obliczenia wartości współczynników  $K_{Ic}$  dokonano na podstawie zależności [102]:

$$K_{Ic} = \frac{HV\sqrt{a}}{\Phi} 0,15K(c/a)^{3/2}, \text{ MPa m}^{1/2} \quad (3)$$

gdzie: twardość  $HV=1,854 P/(2a)^2$ ; P - obciążenie wgłębnika; 2a - długość przekątnej odcisku,  $\Phi = 3,0$ ; K = 3,2; c - 1/2 długości przekątnej odcisku powiększona o długość mikropęknięcia.

Stal 40HM		Stal 33H3MF		Temperatura [°C]
P [N]	2a [mm]	P [N]	2a [mm]	
20	0,5	20	0,5	-20
30	0,5	30	0,5	
40	0,5	40	0,5	
20	0,5	20	0,5	-40
30	0,5	30	0,5	
40	0,5	40	0,5	

## 5. WYNIKI BADAŃ

### 5.1. Procesy wydzieleniowe w przesyconych azotem stopach Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al

Strefę dyfuzyjną w badanych stopach Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo wytworzono w procesie azotowania w temperaturze  $T_A=520^{\circ}\text{C}$ , czasie  $t=70$  i  $170$  h, w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku –  $\text{NH}_3$ . Próbkę po azotowaniu chłodzono w ciekłym azocie. Czas procesu był determinowany przeazotowaniem całego przekroju próbki ( $d=3$  mm) i uzyskania stałego stężenia azotu. Wytworzoną powierzchniową strefę związków warstwy usunięto po procesie azotowania. W efekcie otrzymano w całym przekroju jednorodną mikrostrukturę, przesyconego azotem ferrytu stopowego.

Określona podczas badań zawartość azotu w stopach Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo (w strefie dyfuzyjnej warstwy) przekraczała wartość równowagowego stężenia azotu w ferrycie dla temperatury azotowania  $520^{\circ}\text{C}$  (tabela 3).

Tabela 3

Zawartość azotu w stopach Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo

Stop	Czas azotowania, h			
	70		170	
	<i>N</i> - % <i>mas.</i>	<i>N</i> - % <i>at</i>	<i>N</i> - % <i>mas.</i>	<i>N</i> - % <i>at</i>
Fe – 0,3Al	0,14	0,56	0,23	0,91
	0,13	0,52		
	0,125	0,50		
Fe – 0,5Mo	0,16	0,64	0,24	0,96
	0,15	0,60		
	0,17	0,68		

Równowagowa rozpuszczalność azotu w żelazie  $\alpha$ , zgodnie z układem Fe-N (rys.2.1), dla temperatury  $520^{\circ}\text{C}$  wynosi - 0,052% (0,21% at). Otrzymane wyniki (tabela 3) wskazują, że w badanych stopach zawartość azotu jest większa. W stopie Fe-0,5Mo nadwyżka azotu wynosi  $0,40\div 0,48$  % at. po azotowaniu w czasie – 70 h oraz 0,76% at w czasie – 170 h. Natomiast dla stopów Fe-0,3 Al analogicznie,  $0,30\div 0,36$  % at i 0,7% at.

Rozpatrując całkowitą dopuszczalną zawartość azotu w badanych stopach, należy uwzględnić:

- rozpuszczanie azotu w ferrycie stopowym aż do osiągnięcia równowagowego stężenia dla temperatury nasycania,
- tworzenie równowagowych faz azotków pierwiastków stopowych,
- wzrost stężenia azotu w defektach mikrostruktury (dyslokacjach, granicach ziaren) i tworzenie w tych miejscach azotków żelaza.

Zawartość azotu w stopie można więc przedstawić zależnością:

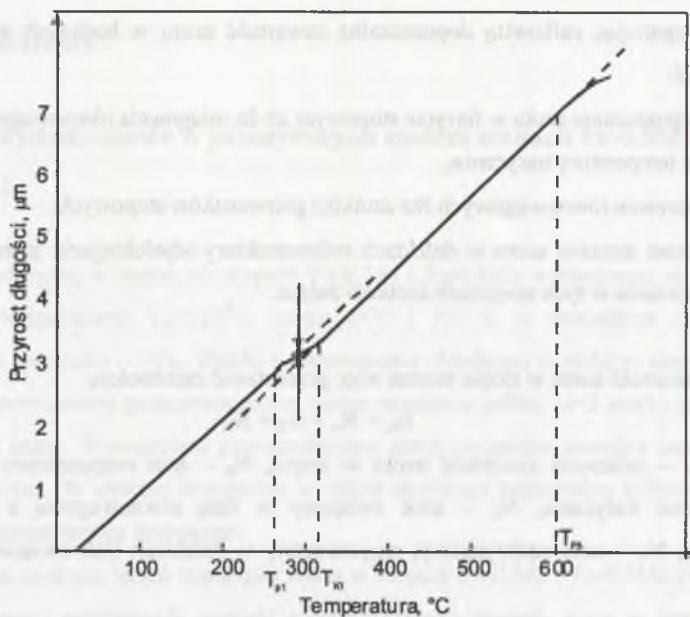
$$N_C = N_a + N_Z + N_N$$

gdzie:  $N_C$  – całkowita zawartość azotu w stopie,  $N_a$  – azot rozpuszczony w ferrycie w temperaturze nasycania,  $N_Z$  – azot związany w fazę równowagową z pierwiastkiem stopowym,  $N_N$  – azot nadwyżkowy, rozpuszczony w defektach (lub związany w azotkach żelaza).

Zawartość azotu niezbędna do związania składnika stopowego wynika ze stechiometrii równowagowej fazy azotkowej. W przypadku molibdenu jest to azotek –  $Mo_3N_2$ , natomiast dla aluminium –  $AlN$ . Zawartość azotu, konieczna do związania pierwiastków stopowych w badanych stopach w azotki równowagowe, wynosi: – 0,2% at dla stopu Fe-Mo ( $N/Mo$  dla azotku  $Mo_3N_2 - 2/3$ ) oraz – 0,7% at dla stopu Fe-Al ( $N/Al$  dla  $AlN - 1$ ). W stopie Fe-0,5Mo zawartość azotu (tabela 3) dostarczonego w procesach jest wystarczająca do związania całej zawartości Mo w azotek równowagowy. W przypadku stopu Fe-0,3Al tylko po azotowaniu przez 170h występuje dostateczna zawartość azotu do związania aluminium w azotek równowagowy –  $AlN$  (po uwzględnieniu azotu rozpuszczonego w ferrycie w temperaturze nasycania).

### 5.1.1. Badania dylatometryczne przesyconych azotem stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al

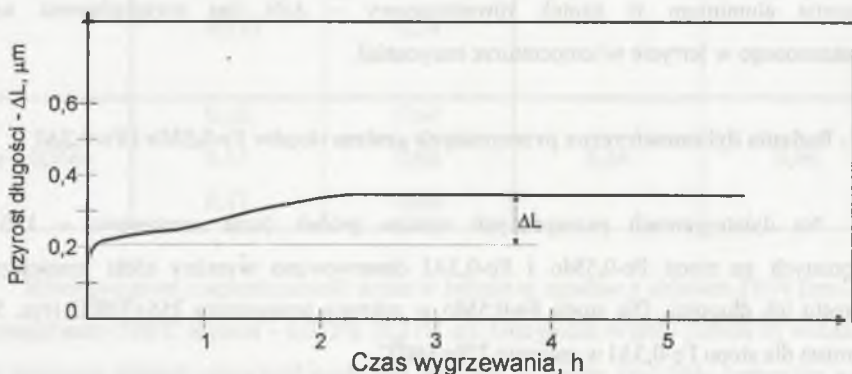
Na dylatogramach przesyconych azotem próbek (czas azotowania – 170 h) wykonanych ze stopu Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al obserwowano wyraźny efekt zmniejszenia przyrostu ich długości. Dla stopu Fe-0,5Mo w zakresie temperatury 255÷320°C (rys. 5.1), natomiast dla stopu Fe-0,3Al w zakresie 270÷340°C.



Rys. 5.1. Dylatogram stopu Fe-0,5Mo przesyconego azotem (N=0,24%); prędkość nagrzewania – 1,4°C/min

Fig. 5.1. Dilatometric heating curve of an Fe-0,5Mo (N=0,24%) alloy quenched: heating rate – 1,4°C/min

Temperatura początku zmiany objętości wskazuje, że efekt ten związany jest z wydzieleniem azotku żelaza – typu  $\gamma$  ( $Fe_4N$ ) z przesyconego azotem ferrytu. Badania dylatometryczne w warunkach izotermicznych w temperaturze 300°C potwierdziły występowanie tego efektu (rys.5.2).



Rys. 5.2. Dylatogram stopu Fe-0,5Mo przesyconego azotem (N=0,24%); temperatura wygrzewania - 300°C

Fig. 5.2. Dilatometric isothermal curve of an Fe-0,5Mo (N=0,24%) alloy quenched: temperature - 300°C

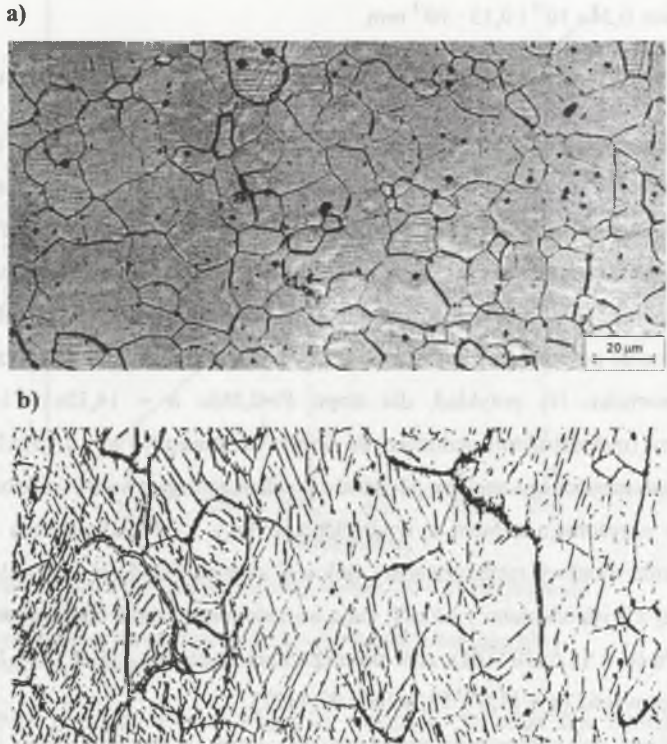


Wartości zmiany długości  $\Delta L$  badanych próbek stopu Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al wynoszą odpowiednio:  $0,24 \cdot 10^{-3}$  i  $0,15 \cdot 10^{-3}$  mm.

Natomiast względne zmiany objętości ( $\frac{-\Delta V}{V_0} \cong 3 \frac{-\Delta L}{L_0}$ ) przyjmują następujące wartości: dla stopu Fe-0,5Mo – 0,075%, a dla stopu Fe-0,3Al – 0,045%. Dla porównania zmiana objętości w czasie odpuszczania martenzytu azotowego o zawartości – 0,6%N (2,4% at. N) wynosi – 0,14% [80]. Próbki przy ponownym nagrzewaniu nie rozszerzały się. Krzywa dylatometryczna ma taki sam charakter jak w przypadku próbek niezawierających azotu. Współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej  $\alpha$ , stopów Fe-Al i Fe-Mo, po wyżarzaniu oraz po przesyleniu azotem i grzaniu w badaniach dylatometrycznych przyjmują zbliżone wartości. Na przykład, dla stopu Fe-0,5Mo  $\alpha = 14,35 \times 10^{-6} 1/K$  – w stanie wyżarzonej (mikrostruktura jednofazowa ferrytu stopowego) i  $\alpha = 13,95 \times 10^{-6} 1/K$  dla tego samego stopu nasyconego azotem, powtórnie poddanego nagrzewaniu (mikrostruktura ferrytu stopowego nasyconego azotem z wydzieleniami fazy  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N). Zwraca uwagę fakt, że współczynniki cieplnej rozszerzalności liniowej stopów Fe-Mo-N i Fe-Al-N o strukturze ferrytycznej z wydzieleniami  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, mają wartości nieznacznie większe, w porównaniu do czystego Fe ( $\alpha = 11,5 \times 10^{-6} 1/K$ ), stali do ulepszania cieplnego 41Cr4 ( $\alpha = 11,3 \times 10^{-6} 1/K$ ) czy stali niestopowej 65 ( $\alpha = 11,0 \div 12,7 \times 10^{-6} 1/K$ ) [122].

Badania dylatometryczne przesyconych azotem badanych stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al, o strukturze ferrytycznej, wykazały:

- zmniejszenie długości próbek w temperaturze ok. 300°C,
- dla stopu Fe-0,5Mo temperatura początku tej zmiany wynosi - 255°C, natomiast dla stopu Fe-0,3Al - 270°C,
- zróżnicowanie wartości zmiany objętości badanych stopów - większe zmiany obserwowano w stopie Fe-0,5Mo, co jest spowodowane większym nasyceniem ferrytu stopowego azotem ze względu na różne wartości współczynnika aktywności azotu  $f_N^x$  w ferrycie w przypadku występowania Mo lub Al jako dodatków stopowych,
- wydzielenie fazy typu  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N – potwierdza to zarówno temperatura obserwowanego efektu zmiany objętości, jak i obecność tych wydzieleni w mikrostrukturze stopu (rys. 5.3),

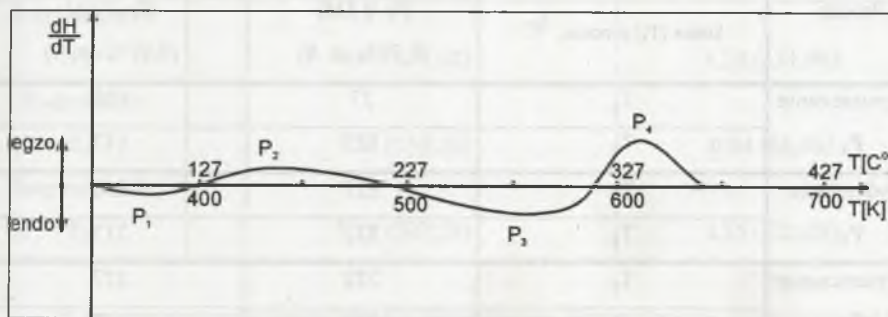


Rys. 5.3. Mikrostruktura stopu Fe-0,5Mo: a) po azotowaniu ( $T_A=520^{\circ}\text{C}$ ,  $t=170\text{ h}$ ) i przesycaaniu, b) po próbie dylatometrycznej (rys.5.2) – wydzielenia  $\text{Fe}_4\text{N}$   
 Fig. 5.3. Microstructure of Fe-0,5Mo alloy: a) after nitriding ( $T_A=520^{\circ}\text{C}$ ,  $t=170\text{ h}$ ) and quenching; b) after dilatometric probe (fig.5.2) –  $\text{Fe}_4\text{N}$  precipitates

- zbliżone wartości współczynnika cieplnej rozszerzalności liniowej stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al w stanie wyżarzonym oraz po przesycaeniu azotem i nagrzaniu do temperatury  $600^{\circ}\text{C}$  (próba dylatometryczna). Otrzymane wartości współczynnika  $\alpha$  są większe w porównaniu do żelaza Armco i stali średniowęglowej.

### 5.1.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa

Badane stopy Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al charakteryzują się podobnymi zapisami DSC (rys. 5.4). Na otrzymanych krzywych DSC występują cztery charakterystyczne piki: dwa egzotermiczne ( $P_2$  i  $P_4$ ) oraz dwa endotermiczne ( $P_3$  i  $P_5$ ; pik  $P_5$  występuje w temperaturze > 650K – tabela 4).



Rys. 5.4. Krzywe DSC stopu Fe-0,5Mo przesyconego azotem (0,96% at. N): nagrzewanie do temperatury 700K z prędkością  $v=0,7$  K/s

Fig. 5.4. DSC curve of an Fe-0,5Mo (N=0,96 at %) alloy quenched: heating to 700K with rate  $v=0,7$  K/s

Dodatkowo, dla tych stopów ujawnia się pik endotermiczny  $P_1$  (tab. 4). Jednak ze względu na występowanie w niskiej temperaturze nie pozwolił na wiarygodne wyznaczenie wartości energii aktywacji – rozszerza jedynie możliwości jakościowego opisu zjawisk zachodzących w czasie nagrzewania. Endotermiczny charakter pików –  $P_1$  (rys. 5.4) świadczy o występowaniu procesu rozpuszczania. Pozwala jednocześnie stwierdzić, że w stopie Fe-0,5Mo proces ten rozpoczyna się od początku nagrzewania – od temperatury pokojowej, natomiast w stopie Fe-0,3Al od temperaturze wyższej – 103°C (tabela 4). Analiza pozostałych głównych pików rejestrowanych w zapisie DSC (rys. 5.4., tabela 4) pozwala stwierdzić, że w czasie nagrzewania przesyconych azotem stopów Fe-Mo i Fe-Al występują dwa procesy wydzielania (pik  $P_2$  i  $P_4$ ) oraz dwa procesy rozpuszczania (pik  $P_3$  i  $P_5$ ). Zakresy temperatur występowania poszczególnych zjawisk zachodzących w czasie nagrzewania (tabela 4) wskazują, że takie same procesy rozpuszczania lub wydzielania w badanych stopach zachodzą w wyższej temperaturze, w przypadku gdy aluminium jest składnikiem stopowym. Wyjątek stanowi proces rozpuszczania – pik  $P_5$  (tabela 4), gdzie temperatura jest jednakowa dla obu badanych materiałów. Zwraca uwagę fakt, że jeden z procesów wydzielania – pik  $P_3$  –



przebiega dla zakresu temperatury odpowiadającego obserwowanemu efektowi zmiany objętości (rys.5.1). Można więc sądzić, że dotyczy on wydzielania tej samej fazy.

Tabela 4  
Temperatura początku i końca procesów rozpuszczania i wydzielania podczas nagrzewania przesyconych azotem stopów Fe-Mo i Fe-Al

Proces	Temperatura początku ( $T_p$ ) i końca ( $T_k$ ) procesu, °C	Stop	
		<i>Fe-0,5Mo</i> (0,96% at. N)	<i>Fe-0,3Al</i> (0,91% at. N)
Rozpuszczanie <b>P<sub>1</sub></b>	$T_p$	27	103
	$T_k$	127	147
Wydzielanie <b>P<sub>2</sub></b>	$T_p$	127	147
	$T_k$	222	217
Rozpuszczanie <b>P<sub>3</sub></b>	$T_p$	222	227
	$T_k$	312	317
Wydzielanie <b>P<sub>4</sub></b>	$T_p$	312	317
	$T_k$	377	407
Rozpuszczanie <b>P<sub>5</sub></b>	$T_p$	637	637
	$T_k$	662	667

Analiza wyników badań kalorymetrycznych, przy przyjęciu kryterium zakresu temperaturowego występowania procesów, pozwala stwierdzić, że dotyczą one wydzielania i rozpuszczania azotków żelaza:  $Fe_{16}N_2$  (pik  $P_2$  i  $P_4$ ) oraz  $Fe_4N$  (pik  $P_3$  i  $P_5$ ).

Obliczone wartości energii aktywacji ( $E_A$ ) procesów zachodzących w czasie nagrzewania (tabela 5) wskazują, że procesy zachodzące w stopie Fe-0,3Al charakteryzują się mniejszą energią aktywacji w porównaniu do stopu Fe-0,5Mo.



Energia aktywacji ( $E_A$ ) procesów wydzielania i rozpuszczania podczas nagrzewania przesyconych azotem stopów Fe-Mo i Fe-Al

Pik procesu	Energia aktywacji – $E_A$ , eV (kJ/mol)	
	Stop	
	<i>Fe-0,5Mo (0,96% at. N)</i>	<i>Fe-0,3Al (0,91% at. N)</i>
Wydzielanie $P_2$	0,69 (66,95)	0,53 (49,48)
Rozpuszczanie $P_3$	1,81 (175,62)	1,36 (131,96)
Wydzielanie $P_4$	1,58 (153,30)	0,84 (68,46)
Rozpuszczanie $P_5$	5,19 (503,58)	4,35 (422,08)

W analizie procesów wydzielania w przesyconym azotem ferrycie należy uwzględnić energię aktywacji dyfuzji azotu w tym roztworze. Energia ta w żelazie  $\alpha$  aktywacji dyfuzji azotu wynosi – 0,77 eV (wartości podawane w literaturze różnią się nieznacznie w zależności od stosowanej metodyki i na przykład  $E_A = 0,773$  eV – pomiar tarcia wewnętrznego [79] lub  $E_A = 0,769$  eV – badania magnetyczne [79]).

Porównanie otrzymanych wartości energii aktywacji wskazuje, że są zbliżone zarówno dla procesów wydzielania w temperaturze  $120 \div 220^\circ\text{C}$  w przypadku obu badanych stopów, jak i dla wydzielania w temperaturze  $320 \div 410^\circ\text{C}$  dla stopu Fe-0,3Al, są jednak mniejsze od wartości energii aktywacji dyfuzji azotu w ferrycie. Temperatura występowania pików  $P_2$  wskazuje, że opisuje on wydzielanie fazy  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ . Energia aktywacji wydzielania tej fazy w stopach Fe-N zawiera się w przedziale wartości - 0,48 + 0,65 eV [79].

Zmiana wartości energii aktywacji może być spowodowana różnym stężeniem azotu i różną gęstością defektów (głównie dyslokacji). Wzrost gęstości dyslokacji powoduje zmniejszenie wartości energii aktywacji. Ustalone wartości energii aktywacji są porównywalne z danymi literaturowymi [79, 80]. Mniejsza wartość energii aktywacji wydzielania faz azotkowych w porównaniu do energii aktywacji dyfuzji wynika z faktu, że energia dyfuzji odnosi się do idealnej budowy struktury i nie uwzględnia jej zdefektowania. Nie uwzględnia także energii wiązania w azotku oraz jej zróżnicowania na etapie jego zarodkowania i wzrostu [79]. Dlatego można przyjąć, że rejestrowany w metodzie DSC, w obu stopach, efekt wydzielania (pik  $P_2$ ) dotyczy procesu wydzielania z ferrytu stopowego

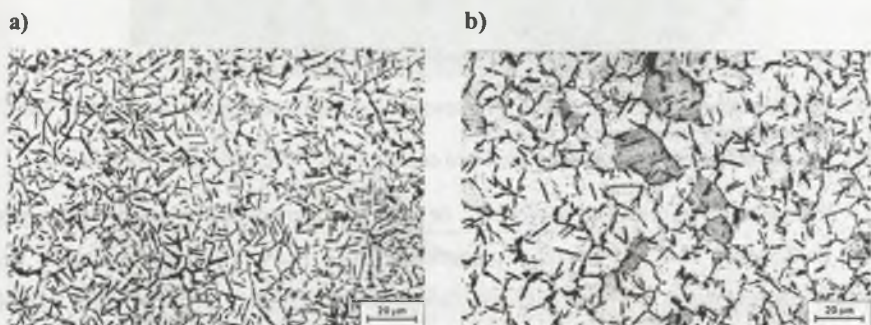
fazy  $Fe_{16}N_2$ , natomiast pik  $P_3$  - jej rozpuszczania. Spowodowane jest to metastabilnością i ograniczoną trwałością termiczną fazy  $Fe_{16}N_2$ .

Porównanie energii aktywacji rozpuszczania i dyfuzji umożliwia określenie energii wiązania azotu w rozpatrywanym azotku ( $= E_{\text{Arozp}} - E_{\text{Adyf}}$ ). Obliczona wartość energii wiązania w azotku  $Fe_{16}N_2$  wynosi w stopie Fe-0,5Mo – 1,04 eV i w stopie Fe-0,3Al – 0,59 eV. W zależności od stopnia przesylenia azotem ferrytu i jego stopowości występują duże różnice w wartości energii wiązania wydzielającego się azotku tego samego typu. Na przykład, energia wiązania w tym samym azotku, ale wydzielającym się w czystym stopie Fe-N, wynosi – 0,17 eV [79]. Obliczenia teoretyczne tej energii, uwzględniające rozmiary wydzieleni, wskazują na możliwość jej występowania w przedziale – 0,07÷0,36 eV [79]. Uzyskane w badaniach wartości energii wiązania w azotku  $Fe_{16}N_2$ , są znacznie większe od przewidywanych. Szczególnie dotyczy to stopu Fe-0,5Mo (tabela 5). Jest to spowodowane przede wszystkim:

- znaczną różnicą w rozmiarach wydzieleni fazy  $Fe_{16}N_2$  wydzielającej się w ferrycie stopowym i w czystych stopach Fe-N – potwierdza to zwiększenie energii wiązania – można przypuszczać, że zjawisko to występuje w badanym stopie Fe-0,3Al,
- wydzielaniem się fazy typu  $Fe_{16}N_2$ , która nie jest czystą fazą azotkową żelaza, lecz w badanym stopie Fe-0,5Mo fazą metastabilną typu  $(Fe,Mo)_{16}N_2$  zawierającą składnik stopowy. Dane literaturowe wskazują również na możliwość występowania tego typu fazy w stopach Fe-Mo-N [53].

Drugie stadium procesu wydzielania w badanych stopach (pik  $P_4$ , temperatura – 300°C) i następujący po nim proces rozpuszczania (pik  $P_5$ , temperatura – 600°C) charakteryzuje się także zmienną wartością energii aktywacji w zależności od rodzaju pierwiastka stopowego. W szczególności dotyczy to procesu wydzielania (tabela 5). Obserwacja mikrostruktury potwierdziła, że procesy te dotyczą wydzielania i rozpuszczania azotku  $Fe_4N$  (rys.5.3b.). W pracach wielu autorów w procesie wydzielania się fazy  $Fe_4N$  z ferrytu azotowego wyróżnia się energię aktywacji zarówno na etapie zarodkowania, jak i wzrostu, wynoszącą odpowiednio: 1, 95 i 0, 99 eV [79, 80]. Analiza otrzymanych wyników badań wskazuje, że w stopie Fe-0,5Mo występuje etap zarodkowania fazy  $Fe_4N$ , zaś w stopie Fe-0,3Al jej wzrost. Przy uwzględnieniu również zmiany współczynnika aktywności azotu  $f_N^A$  w ferrycie, spowodowanej obecnością pierwiastków stopowych, stwierdzenie to wydaje się być słuszne.

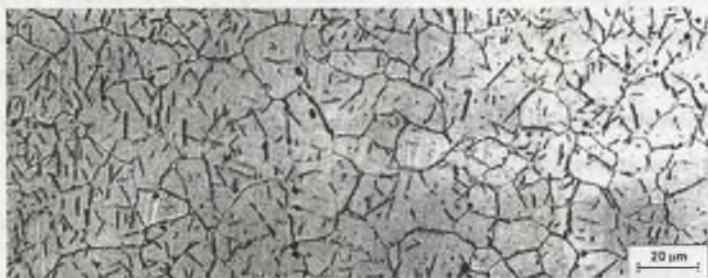
W przypadku zmniejszenia współczynnika aktywności azotu ( $f_N^*$ ), w stopie Fe-0,5Mo proces wydzieleniowy przebiega z mniejszą szybkością w porównaniu do stopu, w którym składnik stopowy zwiększa współczynnik aktywności azotu - stop Fe-0,3Al. Etap wzrostu wydzielającej się fazy  $Fe_4N$  w stopie Fe-0,3Al osiągnięto w krótszym czasie w porównaniu do stopu Fe-0,5Mo. Stąd szybkość wydzielenia i dyspersja azotku  $Fe_4N$  jest znacznie większa w stopie Fe-0,3Al w porównaniu do Fe-0,5Mo (rys.5.5).



Rys. 5.5. Mikrostruktura stopu: a) Fe-0,3Al, b) Fe-0,5Mo. Widoczne wydzielania azotków  $Fe_4N$  w osnowie ferrytycznej

Fig. 5.5. Microstructure of alloy: a) Fe-0,3Al, b) Fe-0,5Mo. Precipitates of  $Fe_4N$  nitride

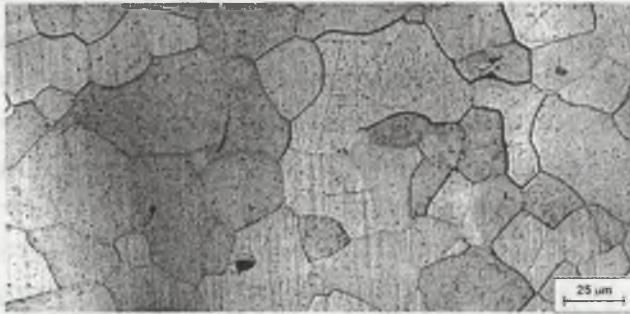
Otrzymane w pracy wartości energii aktywacji wydzielenia  $Fe_4N$  dotyczą różnych etapów jej powstawania: wzrostu w stopie Fe-0,3Al, zarodkowania w stopie Fe-0,5Mo. Badania kalorymetryczne, w czasie chłodzenia od temperatury  $700^{\circ}C$ , stopów przesyconych azotem potwierdziły występowanie procesu wydzielenia tylko w stopie Fe-0,5Mo, w zakresie temperatury od  $T_p = 447^{\circ}C$  do  $T_k = 400^{\circ}C$ . Fazą wydzielającą się w czasie chłodzenia jest azotek  $Fe_4N$  (rys.5.6). Badania mikroskopowe stopu Fe-0,3Al nie wykazały obecności wydzieleń tej fazy (rys. 5.7).



Rys. 5.6. Mikrostruktura stopu Fe-0,5Mo po wolnym chłodzeniu z temperatury  $700^{\circ}C$  – wydzielania azotku  $Fe_4N$  (badania kalorymetryczne)

Fig. 5.6. Microstructure of Fe-0,5Mo alloy after free cooling from  $700^{\circ}C$  – precipitates of  $Fe_4N$  nitride (dilatometric probe)





Rys. 5.7. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po wygrzewaniu i wolnym chłodzeniu z temperatury 700°C (badania kalorymetryczne)

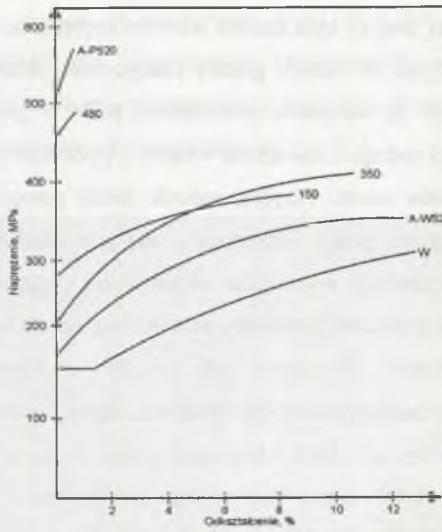
Fig. 5.7. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after free cooling from 700°C (dilatometric probe)

W podsumowaniu można stwierdzić, że podczas nagrzewania przesyconych azotem stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al tworzą się azotki  $Fe_{16}N_2$  i  $Fe_4N$ . Wydzielanie azotku  $Fe_4N$  poprzedza rozpuszczenie się wcześniej powstałego azotku  $Fe_{16}N_2$  (tabela 5). Brak azotków żelaza w stopie Fe-0,3Al, po nagrzewaniu do temperatury 700°C i następnie wolnym chłodzeniu, wskazuje, że w tej temperaturze występuje proces związania azotu z pierwiastkiem stopowym w azotek AlN.

## 5.2. Właściwości wytrzymałościowe starzonych i wyżarzonych po przesyleniu azotem stopów Fe - Mo i Fe - Al

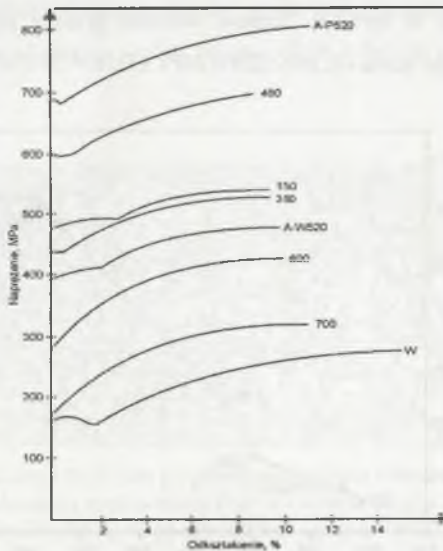
Wyniki przeprowadzonej próby statycznej rozciągania i pomiarów twardości potwierdziły wpływ nasycenia azotem i obróbki cieplnej po procesie azotowania stopów Fe-0,5Mo (rys.5.8) i Fe-0,3Al (rys.5.9) na ich właściwości wytrzymałościowe. W pracy skoncentrowano się przede wszystkim na analizie krzywych umocnienia przyjmując, że występuje możliwość rozdzielenia i indywidualnej oceny czynników oddziaływających na właściwości wytrzymałościowe. Są one spowodowane zmianami składu fazowego i morfologii mikrostruktury zachodzącymi zarówno podczas nasycania azotem, jak i starzenia lub wyżarzania po azotowaniu.





Rys. 5.8. Zależność  $\sigma = f(\epsilon)$  dla stopu Fe-0,5Mo: po azotowaniu w temperaturze 520°C i przesyleniu (A+P520), po azotowaniu w temperaturze 520°C i wolnym chłodzeniu (A+W520), po starzeniu w temperaturze -150, 350 i 480°C (150, 350, 480), w stanie wyżarzonym (W)

Fig. 5.8. Stress-strain curves for Fe-0,5Mo alloy: nitrided-520°C and quenched (A+P520), nitrided-520°C and free cooled (A+W520), quench-aged at -150, 350 i 480°C (150, 350, 480), annealed (W)

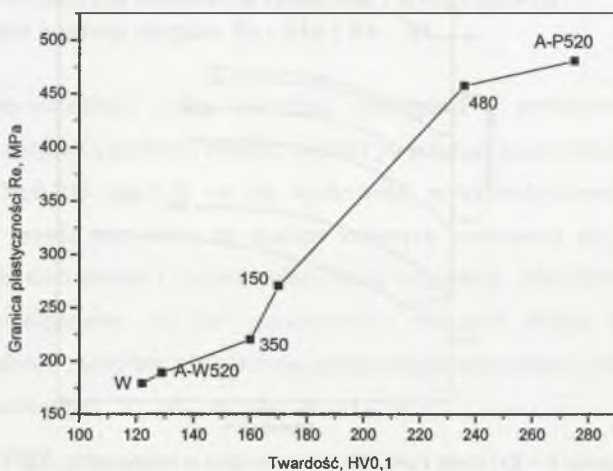


Rys. 5.9. Zależność  $\sigma = f(\epsilon)$  stopu Fe-0,3Al: po azotowaniu w temperaturze 520°C i przesyleniu (A+P520), po azotowaniu w temperaturze 520°C i wolnym chłodzeniu (A+W520), po starzeniu w temperaturze -150, 350 i 480°C (150, 350, 480), po azotowaniu w temperaturze 520°C i wyżarzaniu w 600 i 700°C (600,700), w stanie wyżarzonym (W)

Fig. 5.9. Stress-strain curves for Fe-0,3Al alloy: nitrided-520°C and quenched (A+P520), nitrided-520°C and free cooled (A+W520), quench-aged at -150, 350 i 480°C (150, 350, 480), nitrided-520°C and annealed at 600 and 700°C (600,700), annealed (W)

Podstawą dokonanej analizy była zmiana wartości naprężenia – granicy plastyczności stopu. Ogólnie można przyjąć, że wartość granicy plastyczności składa się z trzech członów odpowiednio zależnych od: a) warunków prowadzenia próby – głównie od temperatury i prędkości odkształcania; b) rodzaju i zawartości wtrąceń i wydzieleni oraz stopnia umocnienia roztworowego; c) rozmiarów ziaren. Przyjęte warunki badań powodują, że stały jest człon pierwszy – jednakowe warunki próby, oraz trzeci – taki sam rozmiar ziaren –  $d_{sr} = 14 \mu\text{m}$ , ukształtowany podczas wstępnego wyżarzania stopów i nie ulegający zmianie w dalszych procesach. Stąd można przypuszczać, że zmiany wartości naprężenia odpowiadającego granicy plastyczności zależą przede wszystkim od stopnia umocnienia roztworowego i wydzieleniowego (poziom zanieczyszczeń obu badanych stopów jest podobny).

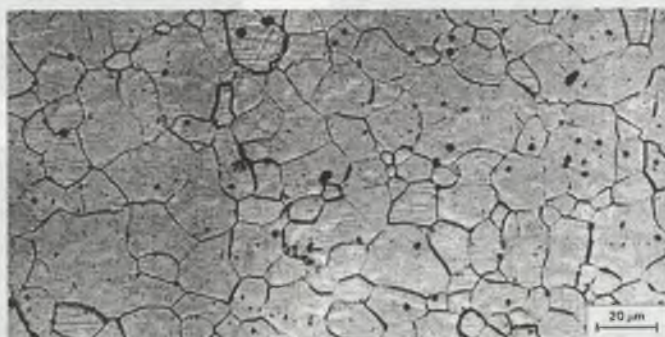
Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że nasycenie azotem ferrytu stopowego (tabela 3) powoduje różny stopień jego umocnienia w zależności od rodzaju składnika stopowego (rys.5.8 i 5.9). Na przykład, przyrost wartości granicy plastyczności  $\Delta Re$  stopu Fe-0,3Al wynosi 500 MPa, natomiast stopu Fe-0,5Mo – 350 MPa. Zwiększenie granicy plastyczności w stopie Fe-0,5Mo wskutek azotowania i następującego po nim szybkiego chłodzenia (przesycenia ferrytu azotem) jest efektem umocnienia roztworowego przez azot rozpuszczony w ferrycie. Zmiana wartości granicy plastyczności odpowiada zawartości rozpuszczonego azotu - 0,16% ( $2360 \text{ MPa} \times 0,16 = 370 \text{ MPa}$ ) (rys.5.10).



Rys. 5.10. Zależność granicy plastyczności i twardości stopu Fe-0,5Mo po azotowaniu ( $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ ) i starzeniu w temperaturze 150, 350 i  $480^{\circ}\text{C}$

Fig. 5.10. Relationship between yield strength and hardness for Fe-0,5Mo alloy after nitriding ( $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ ) and aging at 150, 350 i  $480^{\circ}\text{C}$

Stwierdzić więc można, że umocnienie stopu Fe-0,5Mo w wyniku azotowania i przesycańia jest spowodowane umocnieniem roztworowym przez azot rozpuszczony. Potwierdza to również obserwacja mikrostruktury tego stopu po azotowaniu i przesycańiu, w której nie występują wydzielenia faz azotkowych (rys.5.11).



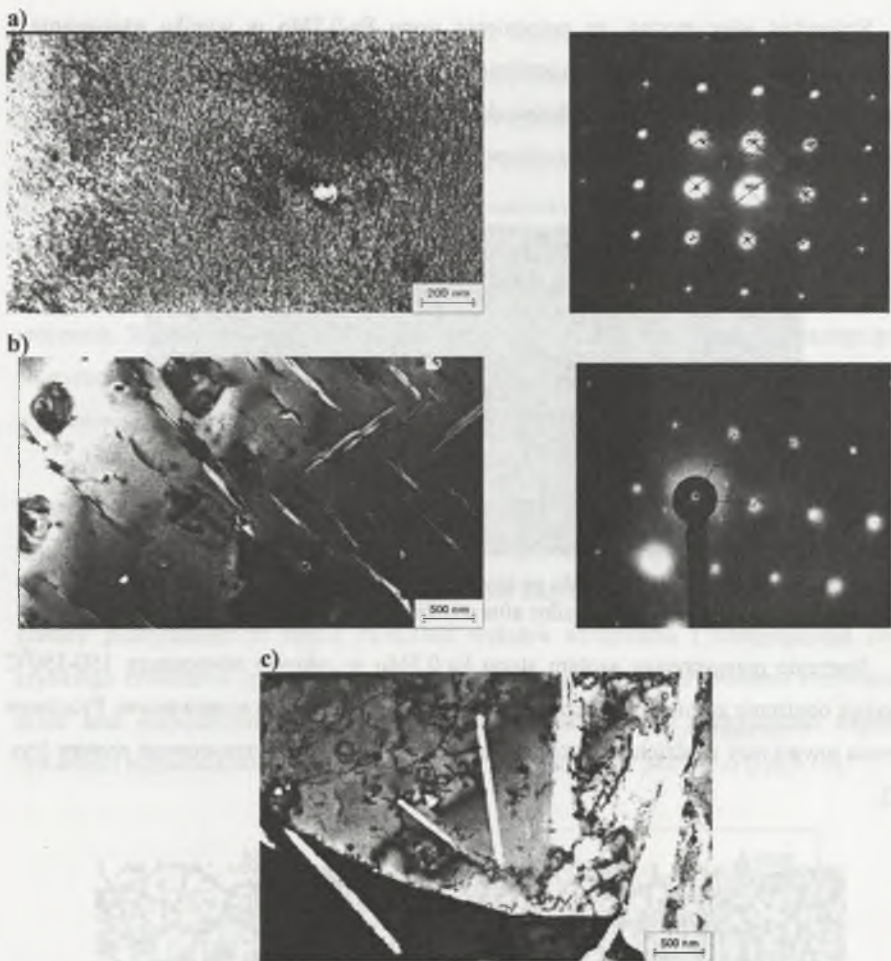
Rys. 5.11. Mikrostruktura stopu Fe-0,5Mo po azotowaniu 520<sup>0</sup>C/75 h i przesycańiu  
Fig. 5.11. Microstructure of Fe-0,5Mo alloy after nitriding (520<sup>0</sup>C/75 h) and quenching

Starzenie przesyconego azotem stopu Fe-0,5Mo w zakresie temperatury 150-350<sup>0</sup>C powoduje obniżenie granicy plastyczności prawie do wartości przed azotowaniem. Procesom starzenia towarzyszy wydzielenie azotku żelaza – Fe<sub>4</sub>N z ferrytu przesyconego azotem (rys. 5.12).



Rys. 5.12. Mikrostruktura stopu Fe-0,5Mo po przesycańiu azotem i starzeniu w temperaturze 350<sup>0</sup>C;  
widoczne wydzielenia azotku żelaza Fe<sub>4</sub>N w osnowie ferrytycznej  
Fig. 5.12. Microstructure of Fe-0,5Mo alloy after quench-aging at 350<sup>0</sup>C;  
precipitates of Fe<sub>4</sub>N nitride





Rys. 5.13. Mikrostruktura stopu Fe-0,5Mo po: a) azotowaniu i przesyleniu; b) starzeniu w temperaturze 150°C; c) starzeniu w temperaturze 350°C

Fig. 5.13. Microstructure of Fe-0,5Mo alloy after: a) nitriding and quenching; b) quench-aging at 150°C; c) quench-aging at 350°C

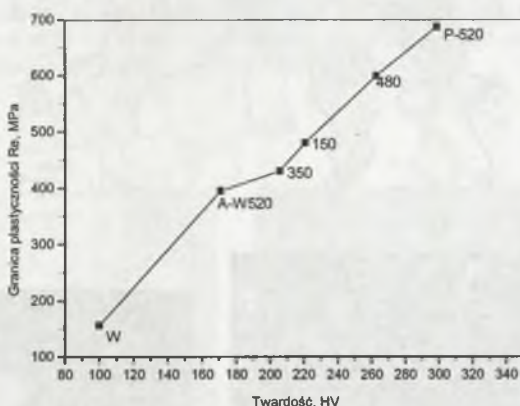
Badania mikrostruktury metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej potwierdziły wcześniejsze stwierdzenia (rys.5.13). W mikrostrukturze stopu Fe-0,5Mo po azotowaniu i przesyleniu obserwowano wydzielania metastabilnego azotku żelaza  $Fe_{16}N_2$  powstałe w ostatniej fazie chłodzenia w temperaturze ok. 20°C. Ich obecność nieznacznie wpływa na właściwości wytrzymałościowe stopu. Wydzielenia te, o znacznie większych rozmiarach, obserwuje się również w mikrostrukturze stopu starzonego w temperaturze 150°C. W tym przypadku są jednak istotnym czynnikiem podwyższającym granicę plastyczności stopu (rys.5.8). Ich obecność wpływa wyraźnie umacniająco, czego dowodem



jest większa wartość granicy plastyczności stopu starzonego w temperaturze 150°C w porównaniu do starzonego w temperaturze 350°C (wydzielenia  $Fe_16N_2$  nie występują). W mikrostrukturze tego stopu po starzeniu w temperaturze 350°C widoczne są tylko wydzielenia fazy  $Fe_4N$  w postaci dużych, wytrawiających się igieł (rys.5.13c).

Umocnienie roztworowe Fe-0,5Mo przez nasycenie azotem stopu prowadzi do zmniejszenia właściwości plastycznych. Stop utracił wyraźnie zdolność do odkształcenia plastycznego. Charakteryzuje się małym zakresem odkształcenia równomiernego podczas próby rozciągania (rys.5.8) i zachowuje się podobnie jak materiał kruchy.

Podobny charakter zmian właściwości wytrzymałościowych występuje w azotowanym i starzonym stopie Fe-0,3Al (rys. 5.9). W tym przypadku również stop w stanie przesyconym po azotowaniu ma największą granicę plastyczności. Jednak zwiększenie granicy plastyczności o ok. 500 MPa w porównaniu do stopu wyzarzonego nie wynika tylko z efektu umocnienia roztworowego. Zawartość azotu rozpuszczonego w ferrycie stopowym może podwyższyć granicę plastyczności o ok. 310 MPa. Obserwowany efekt umocnienia jest znacznie większy. Oznacza to, że w czasie azotowania stopu Fe-0,3Al przebiega jednocześnie umacniający proces wydzieleniowy. Potwierdza to m.in. zmiana granicy plastyczności stopu podczas procesów starzenia po azotowaniu (rys.5.14).

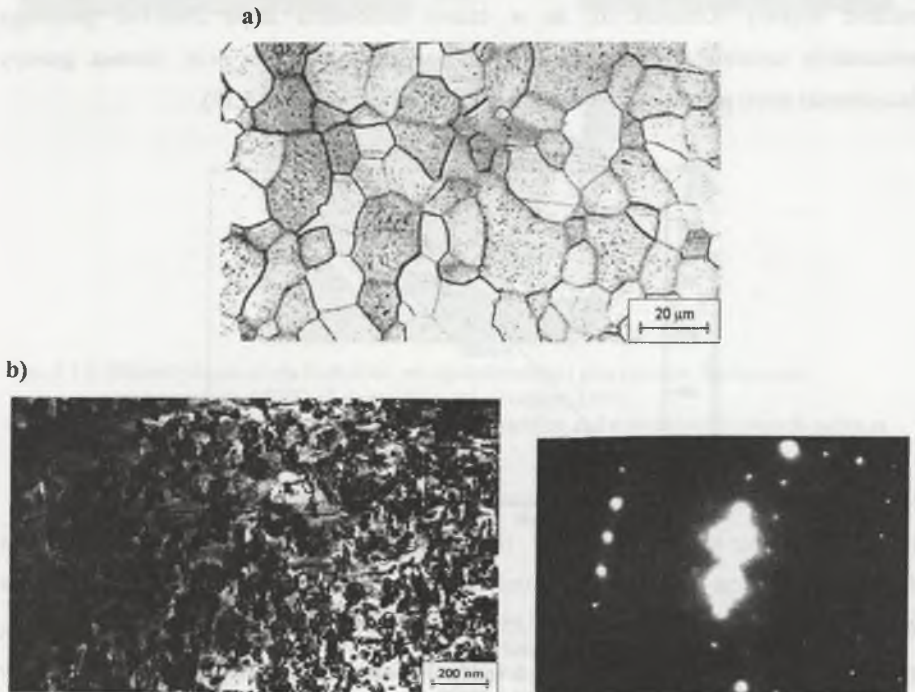


Rys. 5.14. Zależność granicy plastyczności i twardości stopu Fe-0,3Al po azotowaniu ( $T_{azot}=520^{\circ}C$ ) i starzeniu w temperaturze 150, 350 i 480°C

Fig. 5.14. Relationship between yield strength and hardness for Fe-0,3Al alloy after nitriding ( $T_{azot}=520^{\circ}C$ ) and aging at 150, 350 i 480°C

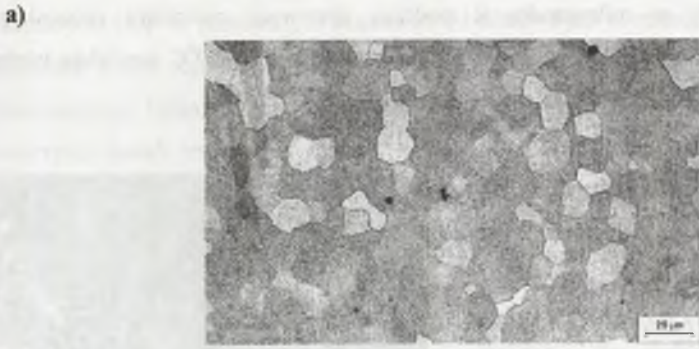
Starzenie tego stopu w zakresie temperatury 150–480°C powoduje obniżenie wartości granicy plastyczności o ok. 50% w porównaniu do stanu azotowanego (rys.5.9). Najniższą

granicą plastyczności odznacza się stop Fe-0,3Al po starzeniu w temperaturze 350°C (rys.5.9). Jest jednak większa o ok. 290 MPa od wartości granicy plastyczności charakteryzującej stop w stanie wyżarzonym (rys.5.9). Ponadto jest także większa od granicy plastyczności stopu Fe-0,3Al chłodzonego wolno po azotowaniu. Podczas takiego chłodzenia azot rozpuszczony w roztworze wydzieli się w postaci równowagowych azotków żelaza. Wydzielenia powstałe w temperaturze nasycania stopu azotem obecne są w mikrostrukturze stopu do temperatury 700°C. Dopiero wyżarzanie w tej temperaturze powoduje obniżenie granicy plastyczności azotowanego stopu, do poziomu odpowiadającego wartości granicy plastyczności w stanie wyżarzonym (przed azotowaniem). Występuje wówczas rozpad faz powstałych podczas azotowania i tworzenie równowagowej fazy AlN. Obecności równowagowego azotku aluminium w osnowie ferrytycznej nie towarzyszy wzrost umocnienia stopu. Zmiany składu fazowego i procesy wydzieleniowe zachodzące w azotowanym i przesyconym, a następnie starzonym i wyżarzonym stopie Fe-0,3Al potwierdziły obserwacje mikrostruktury (rys. 5.15 – 5.17).

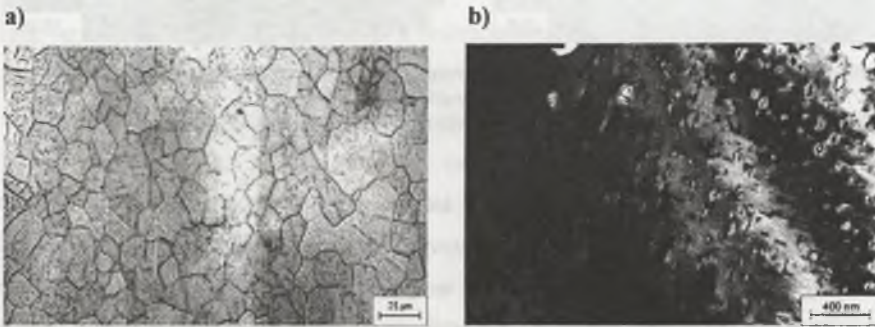


Rys. 5.15. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po azotowaniu i przesycaaniu: a) mikroskopia świetlna, b) TEM z dyfrakcją od wydzielen

Fig. 5.15. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after nitriding and quenching: a) optical metallography, b) TEM with diffraction pattern



Rys. 5.16. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po azotowaniu oraz przesycaniu i starzeniu w temperaturze 150°C: a) mikroskopia świetlna, b) TEM z dyfrakcją od wydzielań  
 Fig. 5.16. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after nitriding and quenching and quench-aging at 150°C: a) optical metallography, b) TEM with diffraction pattern

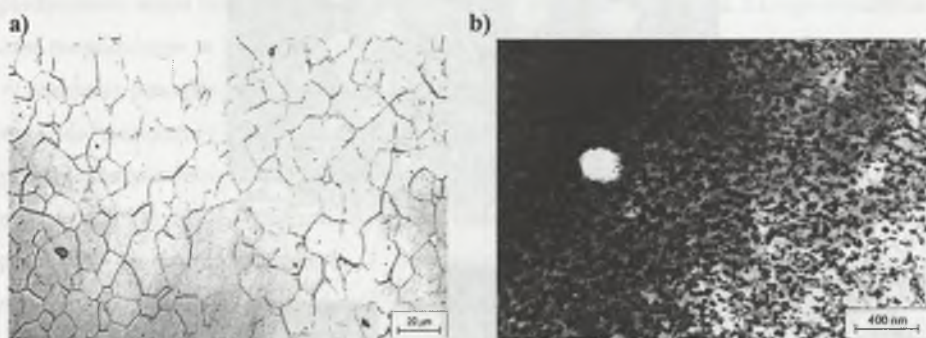


Rys. 5.17. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po azotowaniu oraz przesycaniu i starzeniu w temperaturze 350°C: a) mikroskopia świetlna, b) TEM  
 Fig. 5.17. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after nitriding and quenching and quench-aging at 350°C: a) optical metallography, b) TEM with diffraction pattern

Po azotowaniu i przesyceniu w mikrostrukturze stopu Fe-0,3Al (obraz metalograficzny) nie obserwowano wydzielań faz azotkowych żelaza. Wydzielenia,  $Fe_{16}N_2$ ,

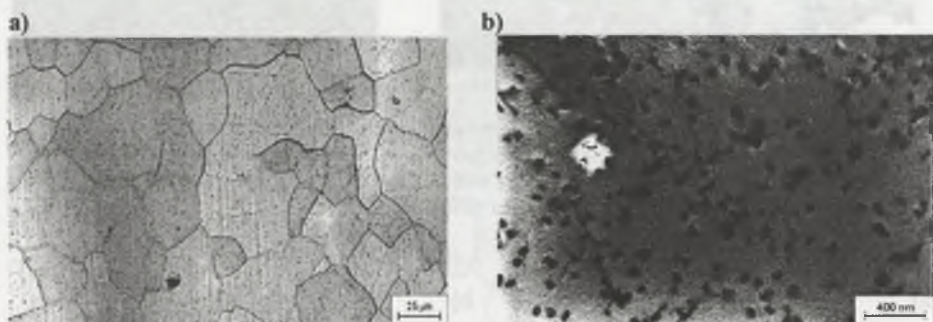


uwidocznione zostały w mikrostrukturze podczas obserwacji metodami mikroskopii elektronowej. Ustalono, że procesy starzenia w temperaturze 150-480°C powodują istotne zmiany mikrostruktury badanego stopu (rys.5.16 - 5.19).



Rys. 5.18. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po azotowaniu oraz przesycaniu i starzeniu w temperaturze 480°C: a) mikroskopia świetlna, b) TEM

Fig. 5.18. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after nitriding and quenching and quench-aging at 480°C: a) optical metallography, b) TEM



Rys. 5.19. Mikrostruktura stopu Fe-0,3Al po azotowaniu oraz przesycaniu i wyżarzaniu w temperaturze 700°C: a) mikroskopia świetlna, b) TEM

Fig. 5.19. Microstructure of Fe-0,3Al alloy after nitriding and quenching and annealing at 700°C: a) optical metallography, b) TEM

Badania mikroskopowe stopu Fe-0,3Al azotowanego, przesyconego i starzonego lub wyżarzonego wykazały, że wydzielenia faz azotkowych obserwowane mogą być tylko metodami mikroskopii elektronowej. W stopie starzonym w temperaturze 150-480°C występują wydzielenia azotków żelaza -  $Fe_4N$  i  $Fe_{16}N_2$  oraz wydzielenia fazy azotkowej utworzonej z udziałem składnika stopowego (rys. 5.16-5.18). Po wyżarzaniu w temperaturze 700°C nie obserwowano wydzieleni azotków żelaza. W mikrostrukturze stwierdzono występowanie tylko równowagowego azotku aluminium (rys.5.19). Przyrost wartości granicy plastyczności stopu Fe-0,3Al, azotowanego i przesyconego – ok. 500 MPa, w porównaniu do stanu wyżarzonego odpowiada umocnieniu azotowanej stali niskostopowej w wyniku tworzenia w czasie azotowania stref G-P (klastarów



mieszanych) [40]. W azotowanych stopach Fe-Al możliwe jest tworzenie metastabilnego azotku aluminium o sieci regularnej, koherentnego z osnową [59, 62]. Azotek ten ulega przemianie na równowagowy, heksagonalny azotek AlN w temperaturze  $> 660^{\circ}\text{C}$  [59, 62]. Przemianie tej towarzyszy spadek umocnienia w strefie dyfuzji azotu. Stwierdzić więc można, że umocnienie azotowanego stopu Fe-0,3Al jest superpozycją umocnienia roztworowego - rozpuszczonym azotem i wydzieleniowego - nierównowagowym azotkiem aluminium.

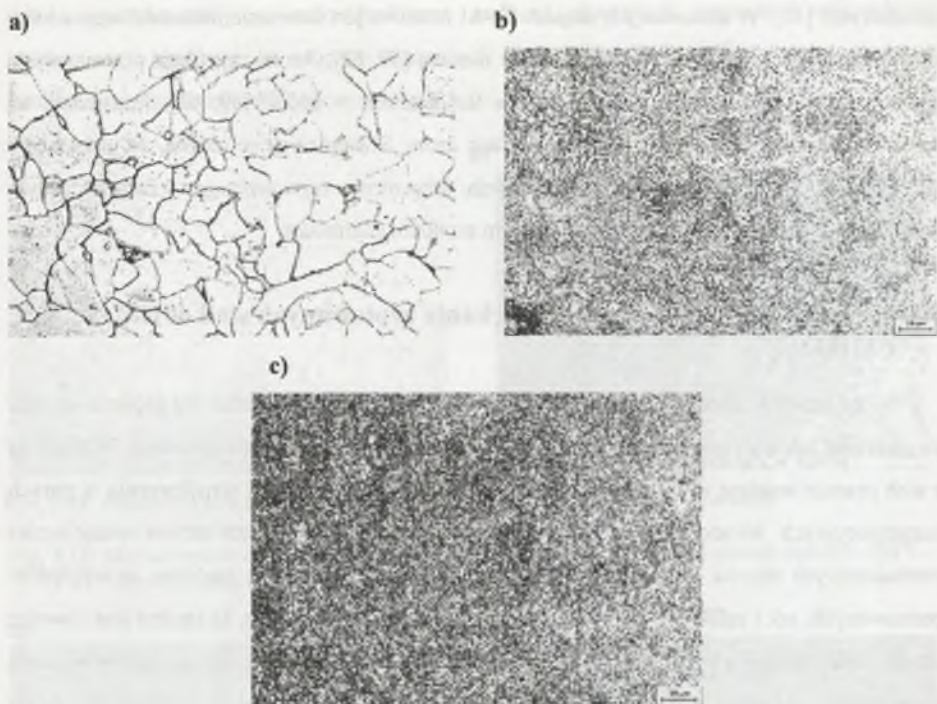
### **5.3. Wytrzymałość i odporność na pękanie azotowanych stali 40HM i 33H3MF**

Azotowanie elementów maszyn i konstrukcji wykonanych ze stali ma głównie na celu zwiększenie ich wytrzymałości zmęczeniowej i poprawę odporności na ścieranie. Większość z nich pracuje bowiem w złożonych warunkach obciążeń zmiennych i współpracuje w parach konstrukcyjnych narażonych na zużycie. Dlatego ocena i analiza zmian właściwości mechanicznych stopów żelaza w wyniku ich azotowania istotna jest zarówno ze względów poznawczych, jak i aplikacyjnych. Dotychczasowa praktyka wskazuje, że istotne jest również zagadnienie zmiany właściwości plastycznych stopów żelaza wskutek azotowania w procesie eksploatacji urządzeń. Szczególnym przypadkiem jest możliwość całkowitej utraty właściwości plastycznych materiału konstrukcyjnego spowodowany procesem azotowania lub eksploatacją w warunkach, gdy ten proces ma miejsce.

Procesy azotowania prowadzone w badaniach własnych miały na celu wytworzenie na próbkach wybranych gatunków stali 40HM i 33H3MF warstw o zróżnicowanej mikrostrukturze i głębokości, a więc i zróżnicowanym rozkładzie twardości w przekroju. W celu zwiększenia oddziaływania warstwy azotowanej na właściwości mechaniczne badanych stali użyto próbki o różnych kształtach i rozmiarach przekroju. Zmiany warunków azotowania i rozmiaru próbek pozwoliły na uzyskanie w nich różnego udziału warstwy azotowanej na przekroju (na przykład w próbkach płaskich o grubości 0,5 mm cały przekrój stanowiła warstwa azotowana).

#### **5.3.1. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne stopów żelaza przed azotowaniem**

Badania właściwości mechanicznych (tabela 6) przeprowadzono dla wybranych stopów żelaza, które po obróbce cieplnej charakteryzowały się: jednofazową mikrostrukturą o jednorodnych rozmiarach ziaren – żelazo Armco (rys. 5.20a) lub drobnoziarnistą mikrostrukturą sorbityczną – stal 33H3MF i 40HM (rys.5.20 b i c).



Rys. 5.20. Mikrostruktura stopów żelaza przed azotowaniem: a) żelazo Armco - wyżarzone, b) stal 33H3MF i c) stal 40HM – ulepszona cieplnie

Fig. 5.20. Microstructures iron alloys before nitriding: a) pure iron – annealed, b) steel 33H3MF and c) steel 40HM – hardened and tempered

Tabela 6

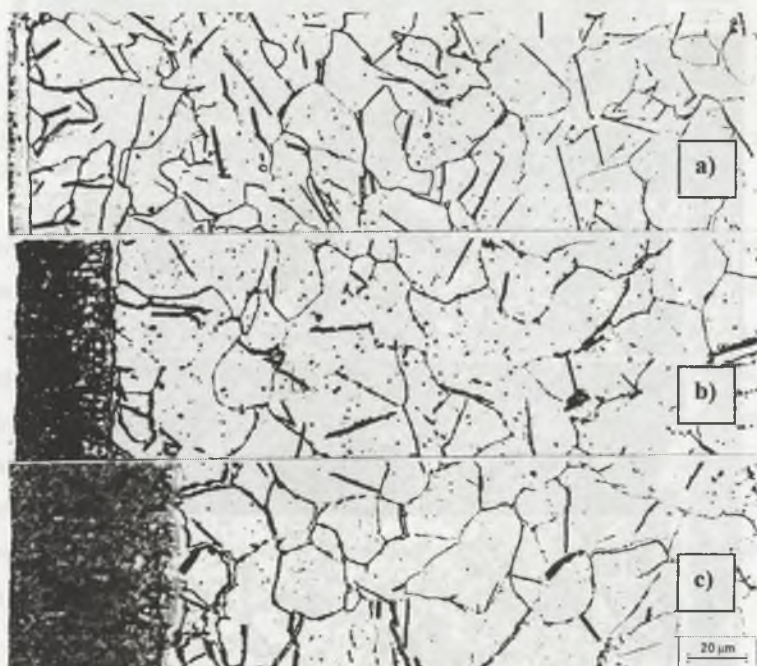
Właściwości mechaniczne stopów żelaza przeznaczonych do azotowania

Stop	Właściwości mechaniczne					
	Twardość HV30	Granica plastyczności Re MPa	Wytrzymałość na rozciąganie Rm MPa	Wydluzenie A <sub>5</sub> %	Przewężenie Z %	Re/Rm
	Fe - Armco	155	345	420	21,4	-
40HM	283	768	843	20,1	55,6	0,91
33H3MF	282	733	845	19,4	55,5	0,86

Analiza otrzymanych wyników badań wskazuje, że stal maszynowa 40HM i 33H3MF ma podobną mikrostrukturę (rys. 5.20 b i c) i zbliżone właściwości mechaniczne (tabela 6).

### 5.3.2. Mikrostruktura i właściwości mechaniczne azotowanych stopów żelaza

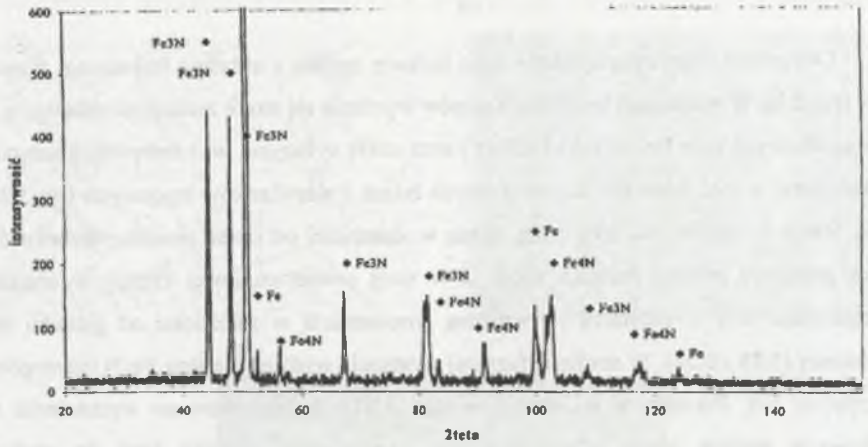
Otrzymane warstwy azotowane mają budowę zgodną z układem równowagi fazowej Fe-N (rys.2.1). W warstwach wszystkich stopów wyróżnia się strefę związków składającą się z faz azotowych typu  $Fe_{2,3}N$  ( $\epsilon$ ) i  $Fe_4N$  ( $\gamma$ ) oraz strefę dyfuzyjną ( $\alpha_N$ ) stanowiącą nasycony azotem ferryt z wydzieleniami faz azotkowych żelaza i pierwiastków stopowych (rys.5.21 i 5.22). Strefa związków ma taką samą, różną w zależności od czasu procesu, głębokość w całym przekroju próbki. Ponadto strefa ta w swej powierzchniowej części, w obszarze występowania fazy  $\epsilon$ , odznacza się zmienną porowatością w zależności od gatunku stali azotowanej (5.23 i 5.24). W strefie dyfuzyjnej występują wydzielenia fazy  $Fe_4N$  (szczególnie w czystym Fe). Ponadto w tej strefie w stali 33H3MF obserwowano wydzielenia faz azotkowych wzdłuż granic ziaren (rys.5.23). Azotowanie cienkich taśm (o grubości  $g=0,5$  mm) pozwoliło na uzyskanie warstw o takiej samej budowie w całym przekroju próbki.



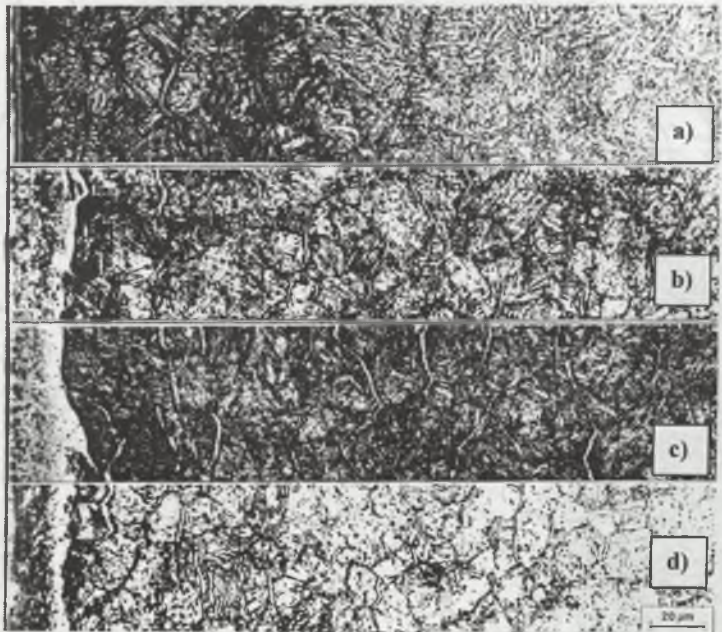
Rys. 5.21. Mikrostruktura warstw azotowanych w żelazie Armco: a) azotowanie jonowe  $T_{azot}=520^{\circ}C$ , b) i c) azotowanie gazowe;  $T_{azot}=520^{\circ}C$ , czas azotowania 60 i 150 h

Fig. 5.21. Microstructures nitrided layers on pure iron: a) ion nitriding at  $520^{\circ}C$ , b) and c) gas nitriding at  $520^{\circ}C$  for 60 and 150 h

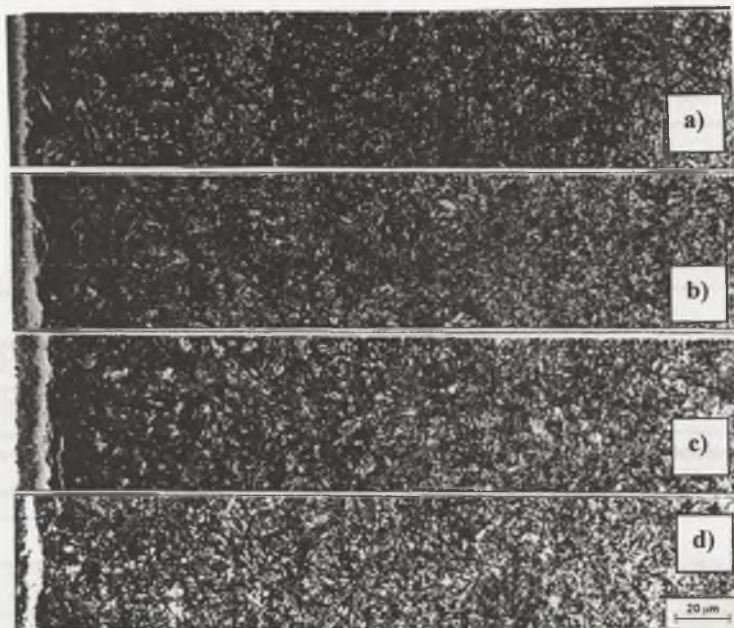




Rys. 5.22. Dyfraktogram warstwy azotowanej w żelazie Armco (analiza fazowa)  
 Fig. 5.22. XRD pattern of nitrided layer on pure iron (phase analysis)



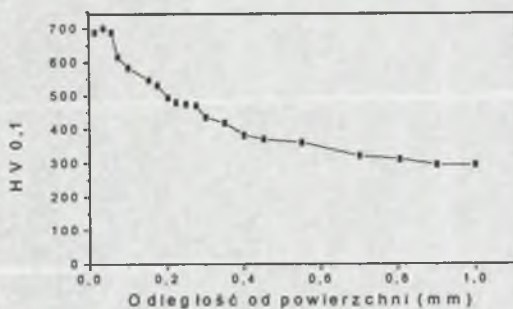
Rys. 5.23. Mikrostruktura warstw azotowanych stali 33H3MF: a) azotowanie jonowe  $T_{azot}=520^{\circ}\text{C}$ ,  
 gazowe  $T_{azot}=520^{\circ}\text{C}$ , czas azotowania: b) 60, c) 100 i d) 150 h  
 Fig. 5.23. Microstructures nitrided layers on 33H3MF steel: a) ion nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$ ;  
 gas nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$  for: b) 60, c) 100 i d) 150 h



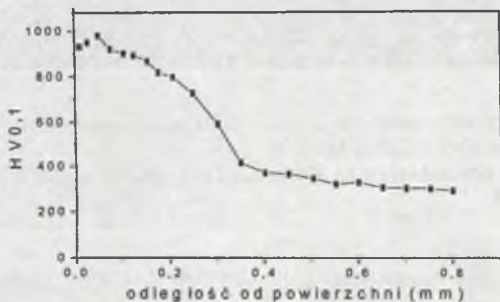
Rys. 5.24. Mikrostruktura warstw azotowanych stali 40HM: azotowanie gazowe  $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ , czas azotowania: a) 6, b) 20, c) 46 i d) 60 h

Fig. 5.24. Microstructures nitrided layers on 40HM steel: gas nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$  for: a) 6, b) 20, c) 46 and d) 60 h

Otrzymane warstwy azotowane stali 33H3MF i 40HM różniły się głębokością, rozkładem twardości na głębokości i jej maksymalną wartością (tabela 7). Najwyższą twardość warstwy żelaza Armco (500HV) stwierdzono w strefie związków. Pod nią, w strefie dyfuzyjnej następuje gwałtowne zmniejszenie twardości do poziomu przed azotowaniem. Strefa dyfuzyjna warstwy charakteryzuje się więc stałą, niezmienną twardością w porównaniu do stanu przed azotowaniem. Inny rozkład twardości w warstwach azotowanych otrzymano dla stali 40HM i 33H3MF (rys.5.25 i 5.26). Maksymalna twardość warstwy również występuje w strefie związków, natomiast strefę dyfuzyjną charakteryzuje gradient twardości na całej jej głębokości (rys. 5.25 i 5.26).



Rys. 5.25. Twardość warstwy azotowanej stali 40HM: azotowanie – 520°C/60 h  
 Fig. 5.25. Microhardness depth profile for nitrided 40HM steel: nitriding – 520°C/60 h



Rys. 5.26. Twardość warstwy azotowanej stali 33H3MF: azotowanie - 520°C/60 h  
 Fig. 5.26. Microhardness depth profile for nitrided 33H3MF steel: nitriding – 520°C/60 h

W analizie wyników badań rozważano głębokość rzeczywistą (całkowitą) ( $g_c$ ) obejmującą strefę związków i strefę dyfuzyjną, bądź umowną -  $g_{50}$  lub  $g_{100}$ , tzn. obejmującą obszar warstwy do miejsca, gdzie twardość jest większa o 50 lub 100 jednostek od twardości stopu przed azotowaniem (twardości rdzenia). Istotnym kryterium oceny jakości warstwy jest również głębokość strefy związków ( $g_{zw}$ ). Otrzymane wyniki pomiarów podano w tabeli 7 i na rys. 5.27.



Tabela 7

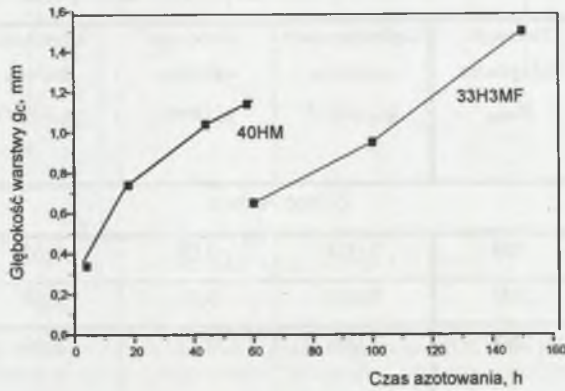
## Parametry warstwy po azotowaniu w temperaturze 520°C

Czas azotowania h	Parametry charakteryzujące warstwę azotowaną				
	Twardość maksymalna $H_{max}$	Głębokość strefy związków $g_{zw}$ (mm)	Głębokość całkowita $g_c$ (mm)	Głębokość umowna $g_{50}$ (mm)	Głębokość umowna $g_{100}$ (mm)
Żelazo Armco					
60	350	0,034	0,08	0,03	-
150	500	0,060	0,10	0,08	-
Azotowanie jonowe	280	0,008	0,07	0,03	-

Stal 40HM					
6	648	0,008	0,38	0,24	0,14
20	705	0,010	0,76	0,47	0,33
46	668	0,014	1,05	0,65	0,42
60	669	0,012	1,15	0,66	0,43

Stal 33H3MF					
60	980	0,020	0,65	0,48	0,37
100	925	0,022	0,95	0,67	0,51
150	1070	0,026	1,50	0,84	0,68
Azotowanie jonowe	1050	0,004	0,43	0,26	0,17

Otrzymane wyniki badań potwierdzają, że zmiana czasu azotowania umożliwia istotnie zróżnicowanie głębokości warstw. Ponadto ustalono, że największa twardość warstw (strefa związków) zmieniała się w funkcji czasu procesu w zależności od gatunku stali. Dla stali 40HM twardość utrzymywała się na stałym poziomie ok. 700HV dla wszystkich stosowanych warunków procesu. Natomiast dla stali 33H3MF wynosi ok. 950HV dla czasu azotowania do 100 h i zwiększa się do wartości > 1000HV dla czasu azotowania 150 h.



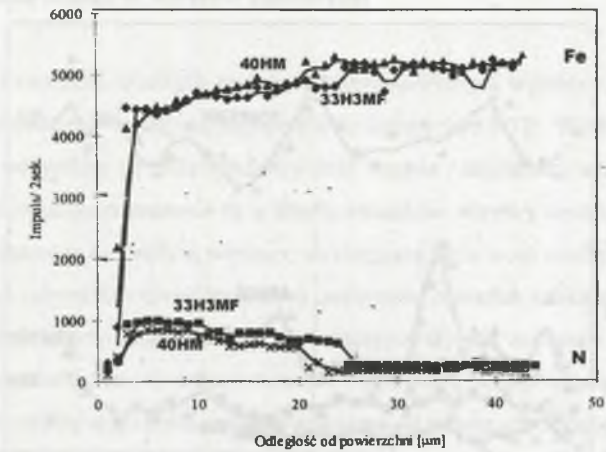
Rys. 5.27. Głębokość całkowita ( $g_c$ ) warstwy azotowanej stali 40HM i 33H3MF w zależności od czasu azotowania

Fig. 5.27. Relationship between depth of nitrided layer on 40HM i 33H3MF steels and nitriding time

Analizę wyników badań właściwości wytrzymałościowych azotowanych stali 40HM i 33H3MF prowadzono z wykorzystaniem kryterium umownej głębokości warstwy ( $g_{50}$ ) wyznaczonej na podstawie rozkładu twardości w jej przekroju. Otrzymane wartości były podstawą do wyznaczenia udziału warstwy azotowanej w rozważanym przekroju próbki. Udziały warstw azotowanych dla stali 40HM w zależności od kształtu próbek wynosiły: **0,12 - 0,46** (12 - 46%) – próbki okrągłe i **0,08 - 0,43** (8 - 43%) - próbki płaskie. Natomiast dla stali 33H3MF odpowiednio: **0,22 - 0,56** (22 - 56%) i **0,16 - 0,45** (16 - 45%).

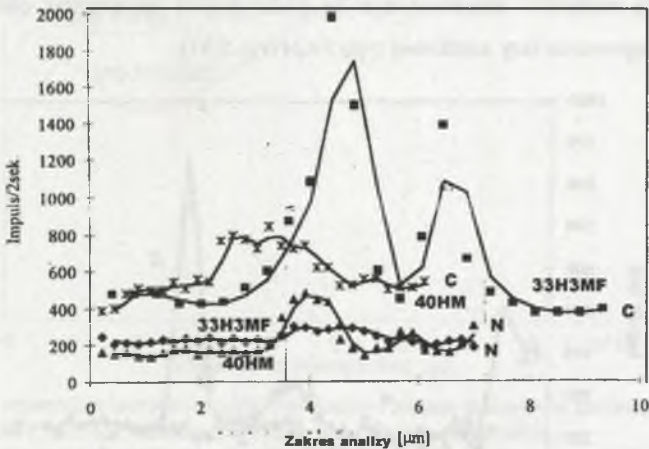
Na podstawie otrzymanych wyników badań rozmieszczenia pierwiastków w przekroju warstwy ustalono, że:

- strefy związków i dyfuzyjne warstwy azotowanej stali 33H3MF charakteryzują się większą zawartością azotu w porównaniu do stali 40HM (rys.5.28),



Rys. 5.28. Rozkład azotu i żelaza na głębokości warstwy azotowanej w stali 40HM i 33H3MF  
 Fig. 5.28. Profile nitrogen and iron on the depth nitrided layer on 40HM and 33H3MF steels

- wydzielienia na granicach ziaren (w strefie dyfuzyjnej) zarówno w stali 40HM, jak i 33H3MF mają większą zawartość azotu, węgla oraz chromu w porównaniu do ich zawartości wewnątrz ziaren (rys.5.29),

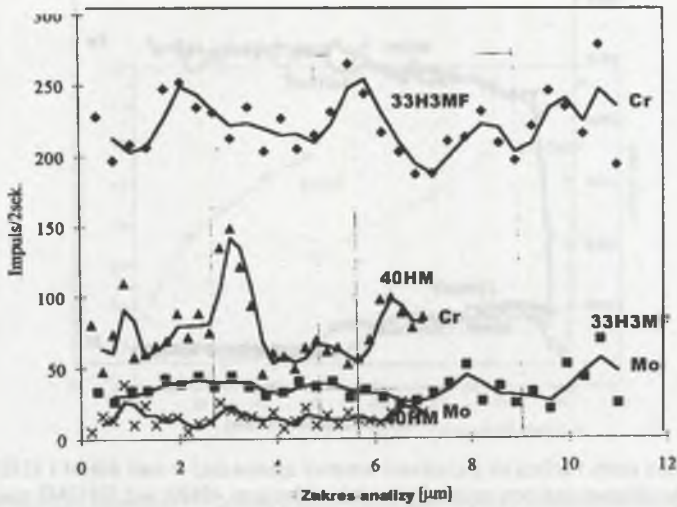


Rys. 5.29. Rozkład węgla i azotu w wydzieleniach na granicach ziaren w strefie dyfuzyjnej warstwy azotowanej w stali 40HM i 33H3MF

Fig. 5.29. Profile carbon and nitrogen in precipitates on grain boundary in diffusion zone of nitrided layers on 40HM i 33H3MF steels

- ciągłe wydzielienia na granicach ziaren (w postaci "siatki") tworzą węglikoazotki o dużej zawartości chromu, natomiast pozostałe pierwiastki stopowe, głównie molibden, rozmieszczone są równomiernie na całej głębokości warstwy (rys.5.30),

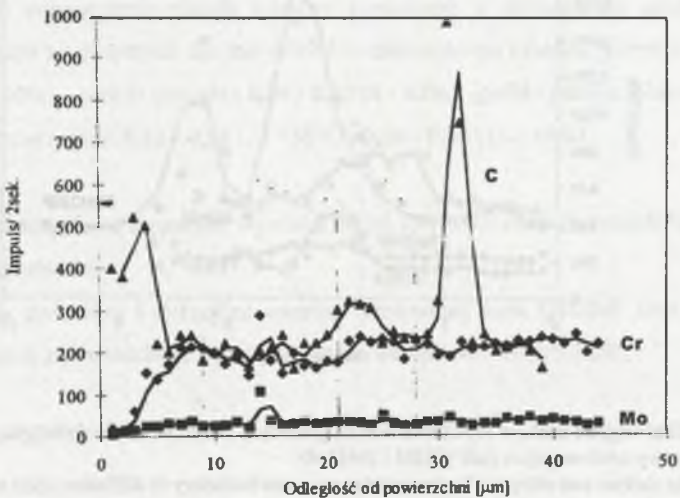




Rys. 5.30. Rozkład chromu i molibdenu w wydzieleniach na granicach ziaren w strefie dyfuzyjnej warstwy azotowanej w stali 40HM i 33H3MF

Fig. 5.30. Profile chromium and molybdenium in precipitates on grain boundary in diffusion zone of nitrided layers on 40HM i 33H3MF steels

- strefa związków charakteryzuje się podwyższoną zawartością chromu w obszarze występowania fazy azotkowej typu  $Fe_4N$  (rys.5.31).

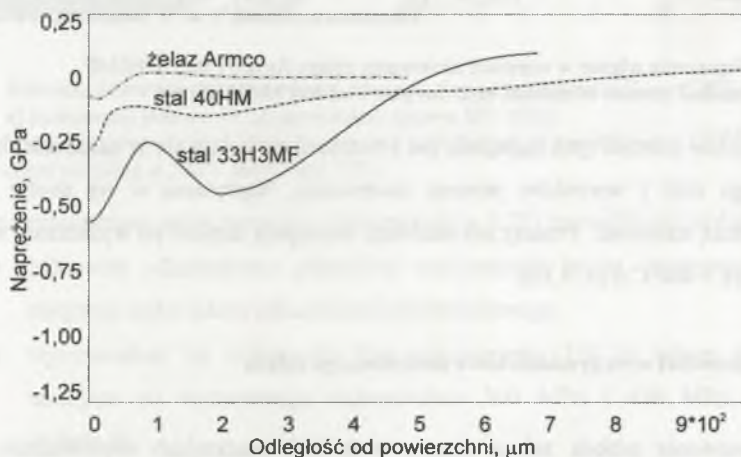


Rys. 5.31. Rozkład chromu, molibdenu i węgla w strefie związków warstwy azotowanej w stali 33H3MF

Fig. 5.31. Profile chromium, molybdenium and carbon in compound zone of nitrided layer on 33H3MF steel

### 5.3.3. Naprężenia własne w warstwie azotowanej

Badania naprężeń własnych metodą Weissmana-Philipsa wykazały, że we wszystkich warstwach azotowanych występują naprężenia ściskające (rys.5.32). Wartości tych naprężeń zależą przede wszystkim od mikrostruktury oraz stopnia i charakteru umocnienia warstwy. Ustalono, że największe naprężenia są w strefie związków warstwy azotowanej. Wartość ich koreluje z maksymalną twardością warstwy, występującą także w tej strefie. Wzrost twardości strefy związków odpowiada coraz wyższemu poziomowi naprężeń ściskających. W badanych warstwach największymi naprężeniami charakteryzowały się warstwy w stali 33H3MF (~ 600 MPa), najmniejszymi w żelazie Armco (~ 100 MPa). Naprężenia w strefie dyfuzyjnej warstw zmniejszają się stopniowo w miarę oddalania od powierzchni. Zmiany naprężeń w tej strefie warstwy odzwierciedlają charakter umocnienia na jej głębokości. Naprężenia o charakterze ściskającym obejmują obszar warstwy odpowiadający jej umownej głębokości  $g_{50}$ . W pozostałej części azotowanego przekroju występują naprężenia rozciągające.

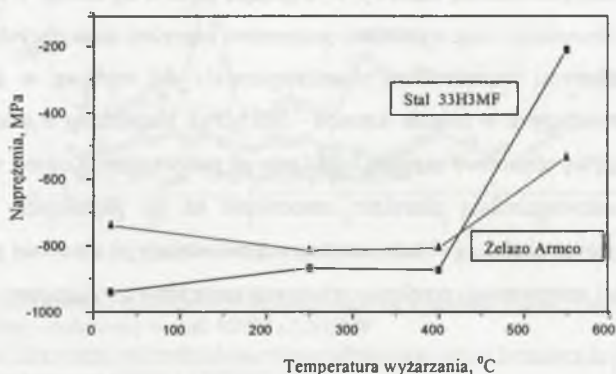


Rys. 5.32. Rozkład naprężeń własnych (metoda Weissmana-Philipsa) w warstwie azotowanej stali 40HM i 33H3MF oraz żelazie Armco: azotowanie - 520°C/60 h

Fig. 5.32. Residual stress depth profile (method Weissman-Philips) for nitrided layers on 40HM and 33H3MF steels and pure iron: nitriding - 520°C/60 h

Ustalono, że maksymalne naprężenia własne warstwy skoncentrowane są w strefie związków złożonej z faz azotkowych żelaza typu  $\text{Fe}_{2,3}\text{N}$  ( $\epsilon$ ) i  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma$ ). Największą twardością w warstwie charakteryzuje się jednofazowa część strefy związków składająca się z fazy  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $\gamma$ ). Metodą rentgenowską określono poziom naprężeń w tej strefie warstwy. Wynoszą one dla stali 33H3MF – 940 MPa, natomiast dla żelaza Armco – 740 MPa.

Uzyskane wartości naprężeń znacznie przewyższają wartości określone metodą Weissmana-Philipsa. Różnice w otrzymanych wynikach spowodowane są głównie ograniczeniami wynikającymi z metodyki badań. Pomimo ograniczeń można stwierdzić, że maksymalne naprężenia wewnętrzne w warstwie azotowanej skoncentrowane są w obszarze strefy związków, ściślej w podstrefie występowania fazy  $Fe_4N$  ( $\gamma'$ ) [123, 124, 125].



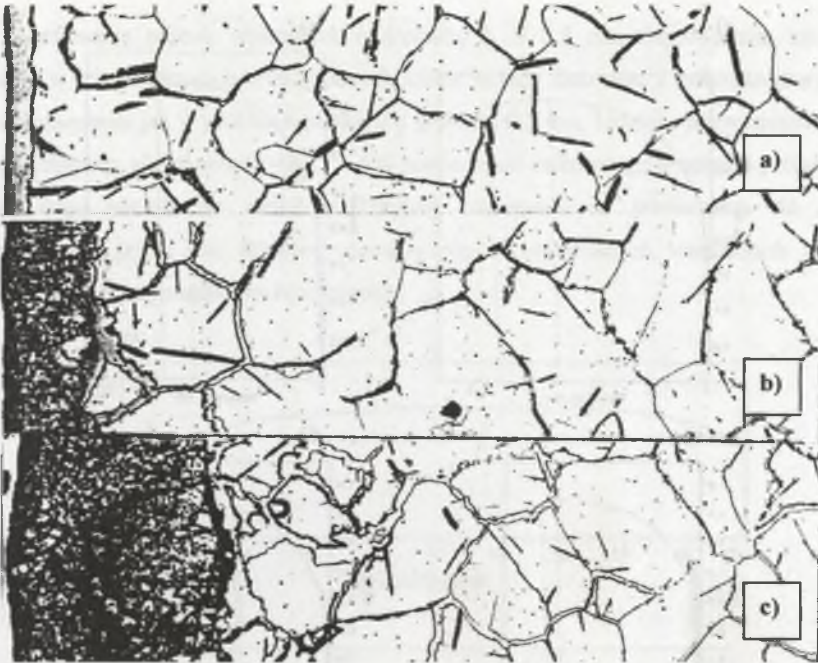
Rys. 5.33. Naprężenia własne w warstwie azotowanej żelaza Armco i stali 33H3MF  
Fig. 5.33. Residual stresses in nitrided layer for pure iron and 33H3MF steel

Zarówno wartość tych naprężeń, jak i twardość zmieniają się w zależności od składu chemicznego stali i warunków procesu azotowania. Naprężenia w tej strefie warstwy wykazują dużą stabilność. Procesy ich relaksacji występują dopiero po wyżarzeniu warstw w temperaturze  $> 400^{\circ}C$  (rys. 5.33).

#### 5.3.4. Właściwości wytrzymałościowe azotowanego żelaza

Azotowanie próbek żelaza Armco o małych przekrojach doprowadziło do ich przeazotowania. Pełne przeazotowanie próbki płaskiej ( $g=0,5$  mm) osiągnięto w czasie  $> 60$  h ( $T_{azot.}=520^{\circ}C$ ). Wydzielenia fazy azotkowej  $Fe_4N$  w ferrycie występowały na całym przekroju próbki, głównie po granicach ziaren (rys. 5.34). W mikrostrukturze w badanym przekroju obserwowano powierzchniowe strefy związków oraz strefę dyfuzyjną stanowiącą resztę przekroju. Twardość strefy związków wynosi 460HV natomiast strefy dyfuzyjnej 270HV. Uzyskano więc w przekroju tej próbki zarówno gradient mikrostruktury, jak i umocnienia. •





Rys. 5.34. Mikrostruktura warstwy azotowanej w żelazie Armco ( $g=0,5$  mm),  $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ :

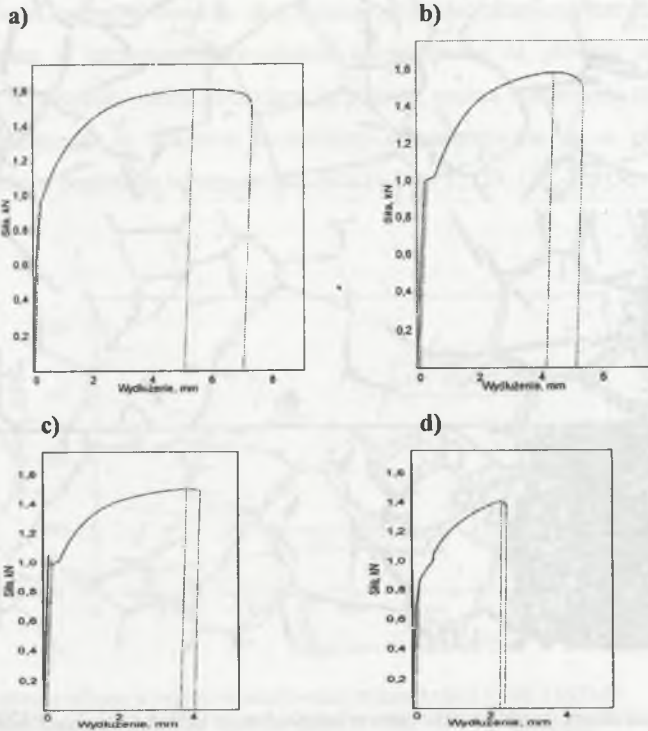
a) azotowanie jonowe, b) i c) azotowanie gazowe 60 i 150 h

Fig. 5.34. Microstructures nitrided layers on pure iron ( $g=0,5$  mm): a) ion nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$ , b) and c) gas nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$  for 60 and 150 h

Przeprowadzona próba statyczna rozciągania (rys. 5.35) pozwoliła stwierdzić, że:

- całkowite odkształcenie plastyczne azotowanego żelaza (azotowanie 150 h) obejmuje tylko zakres odkształcenia równomiernego,
- wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  azotowanego (150 h) żelaza Armco jest mniejsza od wyzarzonego (odpowiednio 300 MPa i 420 MPa - rys.5.35 i tabela 8).

Zmieniający się udział strefy związków w przekroju próbki nie doprowadził do całkowitej utraty zdolności do odkształcenia plastycznego azotowanego żelaza. Zwiększanie udziału tej strefy powoduje zmniejszenie zdolności do odkształcenia plastycznego w zakresie odkształcenia równomiernego i zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie.

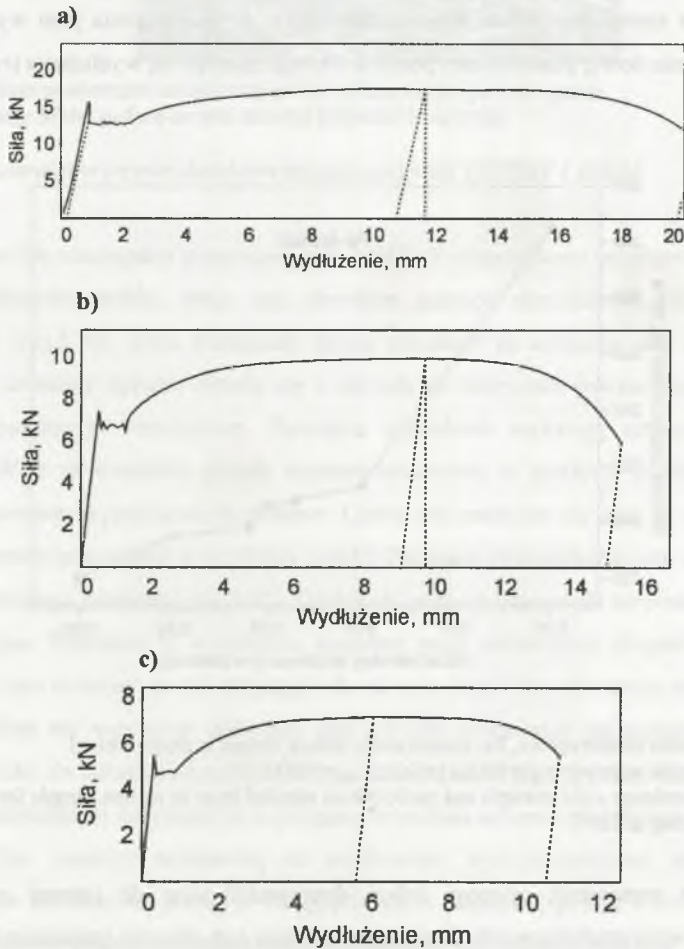


Rys. 5.35. Wykresy rozciągania azotowanego żelaza Armco, próbki płaskie  $g=0,5\text{mm}$ :  
 a) azotowanie jonowe  $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ , azotowanie gazowe  $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ , b) 60, c) i d) 150 h  
 Fig. 5.35. Load-elongation curves for nitrated iron, flat samples  $g=0,5\text{mm}$ : a) ionnitriding at  $520^{\circ}\text{C}$ , gas nitriding at  $520^{\circ}\text{C}$  for: b) 60 h and c),d) 150 h

Tabela 8  
 Właściwości mechaniczne żelaza Armco po azotowaniu;  $T_{\text{azot}}=520^{\circ}\text{C}$ ,  
 próbki  $g=0,5\text{ mm}$

Stop	Właściwości mechaniczne			
	Twardość HV30	Granica plastyczności Re MPa	Wytrzymałość na rozciąganie Rm MPa	Wydłużenie $A_{\text{calc}}$ %
Fe - Armco	155	345	420	21,4
Fe- Armco Azotowanie 60h	-	250	400	20,0
Fe- Armco Azotowanie 150h	-	197	298	9,0

Azotowanie próbek walcowych o średnicy 5, 6 i 8 mm doprowadziło także do uzyskania w ich przekrojach analogicznych zmian składu fazowego i mikrostruktury oraz stopnia umocnienia jak w próbkach płaskich o grubości 0,5 mm. Udział warstw azotowanych był zróżnicowany, ale stanowił tylko 1 ÷ 5% powierzchni całkowitego przekroju próbek. Nie wpłynął więc istotnie na charakter krzywej rozciągania w porównaniu do żelaza nieazotowanego (rys.5.36). Różnice ujawniły się w otrzymanych wartościach granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie.

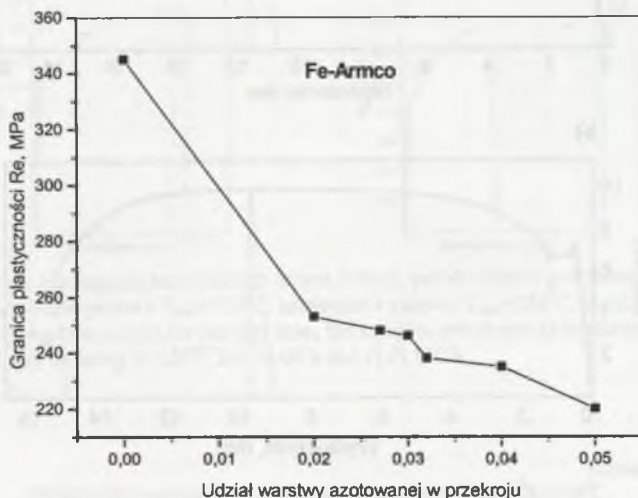


Rys. 5.36. Wykresy rozciągania azotowanego żelaza Armco - próbki okrągłe o średnicy: a) 8mm, b) 6 mm, c) 5 mm; azotowanie - 520°C/60 h

Fig. 5.36. Load-elongation curves for nitrided iron, round samples diameter: a) 8mm, b) 6 mm, c) 5 mm; gas nitriding at 520°C/60 h



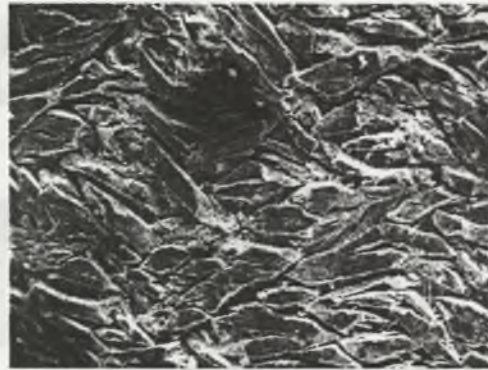
Azotowane żelazo charakteryzuje się mniejszymi wartościami wskaźników wytrzymałościowych w porównaniu do stanu przed azotowaniem. Ponadto wartości tych wskaźników nieznacznie się zmieniają w zależności od udziału warstwy azotowanej w przekroju. W badanym zakresie wartości udziału warstwy (0,01-0,05) wytrzymałość na rozciąganie  $R_m = 340-360$  MPa ( $R_{m_{Fe\ wyz}} = 420$  MPa), natomiast granica plastyczności  $R_e = 230-250$  MPa ( $R_{e_{Fe\ wyz}} = 345$  MPa) (rys.5.37). Wytrzymałość na rozciąganie azotowanego żelaza jest porównywalna do granicy plastyczności żelaza przed azotowaniem. Można więc stwierdzić, że azotowanie żelaza doprowadziło tylko do zmniejszenia jego wytrzymałości przy zachowaniu dobrej plastyczności pomimo zmniejszającego się wydłużenia (rys.5.36).



Rys. 5.37. Granica plastyczności,  $R_e$ , azotowanego żelaza Armco w zależności od udziału warstwy w przekroju próbki;  $T_{azot} = 520^\circ\text{C}$

Fig. 5.37. Dependence yield strength and participation nitrided layer in section sample for iron; nitriding at  $520^\circ\text{C}$

Proces azotowania czystego żelaza doprowadził więc do istotnej zmiany jego właściwości wytrzymałościowych. Znaczącym efektem jest również zmniejszenie zdolności do odkształcania plastycznego. Warstwy azotowane w żelazie cechowała ponadto słaba przyczepność strefy związków do strefy dyfuzyjnej, czego przejawem jest spękanie tej strefy warstwy i jej „odłuszczenie się” (rys.5.38).

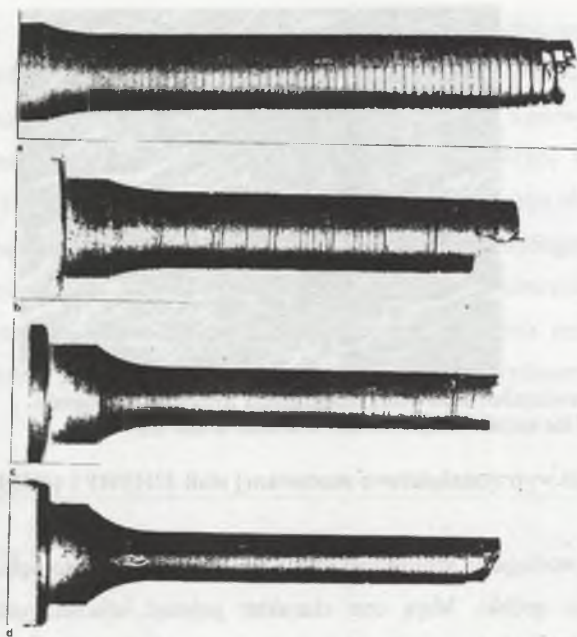


Rys. 5.38. Obraz powierzchni azotowanej próbki żelaza Armco po rozciągnięciu  
Fig. 5.38. Image of the surface sample nitrided iron after tensile test

### 5.3.5. Właściwości wytrzymałościowe azotowanej stali 33H3MF i 40HM

W próbie rozciągania azotowanej stali 33H3MF obserwowano pęknięcia tworzące się na całej długości próbki. Mają one charakter pęknięć obwodowych, spiralnych lub mieszanych (rys.5.39), które zwiększały swoją szerokość ze wzrostem siły rozciągającej. Szerokości szczeliny pęknięcia różniły się i zależały od kolejności powstawania - pierwsze ulegały największym rozwarciom. Pęknięcia obwodowe wykazują często nieciągłości (rys.5.40). Wraz ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju zanikają pęknięcia spiralne, a przeważają pęknięcia obwodowe. Liczba ich zmniejsza się wraz ze zwiększaniem udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki. Pęknięcia obwodowe tworzą się głównie w pobliżu przyszłego przełomu (rys.5.41). Głębokość pęknięć odpowiada umownej głębokości warstwy -  $g_{50}$ . Pęknięcia te w miejscu przełomu mają najmniejszą długość  $< 100 \mu\text{m}$ . Interesujące jest również, że nie propagują do rdzenia, lecz tylko rozwarciu ulega szczelina pęknięcia. Stan ten występuje wówczas, gdy skutek azotowania nie nastąpiła całkowita utrata zdolności do odkształcania plastycznego próbki. Udział warstwy azotowanej przekroju próbki jest czynnikiem decydującym o przyjęciu kryterium mikrostrukturalnego.

Wpływ warstwy azotowanej na właściwości wytrzymałościowe stali 33H3MF obserwowano zarówno na próbkach okrągłych, jak i płaskich (rys.5.42 i 5.43). Wyraźnie widoczne są na wykresach rozciągania zakresy odkształceń i wartości naprężeń, przy których następuje pękanie warstwy (pęknięcia spiralne i obwodowe) oraz zakresy odkształceń równomiernych poprzedzających pęknięcie próbki. Odkształcenie równomierne zmniejsza się w miarę zwiększania udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki.



Rys. 5.39. Pęknięcia powierzchniowe powstałe podczas rozciągania azotowanych próbek stali 33H3MF, średnica próbek: a i b) d=8 mm, c) d=6 mm, d) d=5 mm; azotowanie - 520°C/60 h

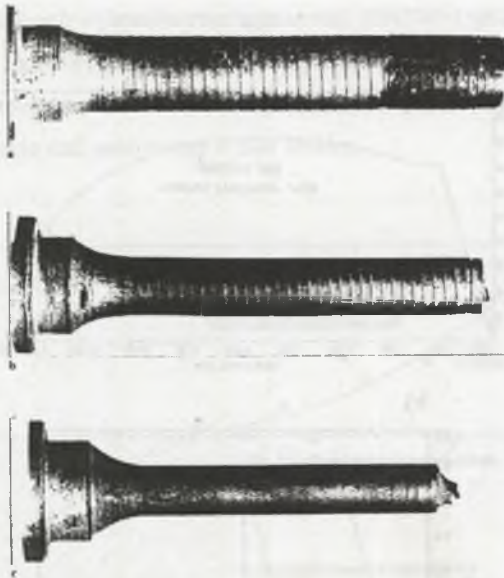
Fig. 5.39. Surface cracks after tensile test of nitrided samples 33H3MF steel, diameter samples: a i b) d=8 mm, c) d=6 mm, d) d=5 mm; nitriding - 520°C/60 h



Rys. 5.40. Pęknięcia obwodowe po rozciągnięciu azotowanej próbki o średnicy d=8 mm ze stali 33H3MF; azotowanie - 520°C/60 h

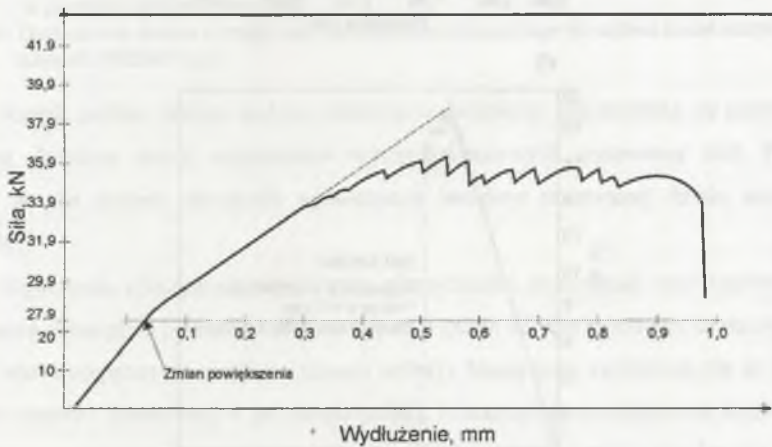
Fig. 5.40. Peripheral cracks after tensile test of nitrided 33H3MF steel sample diameter d=8 mm; nitriding - 520°C/60 h





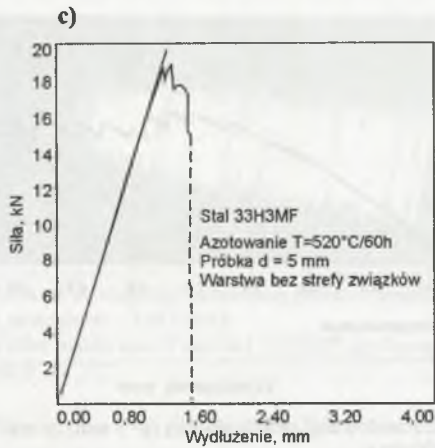
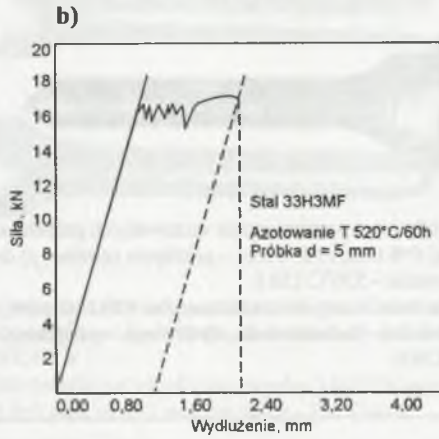
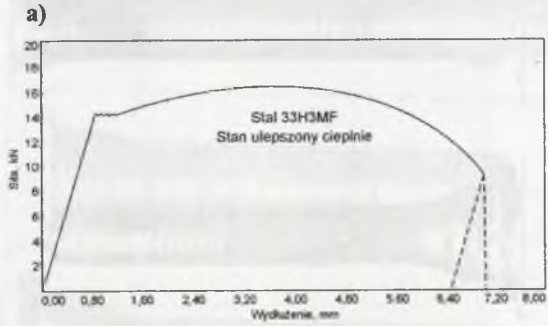
Rys. 5.41. Pęknięcia powierzchniowe po rozciąganiu azotowanych próbek ze stali 33H3MF, średnica próbki: a)  $d=8$  mm, b)  $d=6$  mm – pęknięcia spiralne, c)  $d=5$  mm – pęknięcia obwodowe; azotowanie -  $520^{\circ}\text{C}/150$  h

Fig. 5.41. Surface cracks after tensile test of nitrided samples 33H3MF steel, diameter samples: a)  $d=8$  mm, b)  $d=6$  mm – helical cracks, d)  $d=5$  mm – peripheral cracks; nitriding -  $520^{\circ}\text{C}/150$  h



Rys. 5.42. Wykres rozciągania azotowanej próbki płaskiej ( $g=3$  mm) ze stali 33H3MF; azotowanie -  $520^{\circ}\text{C}/60$  h

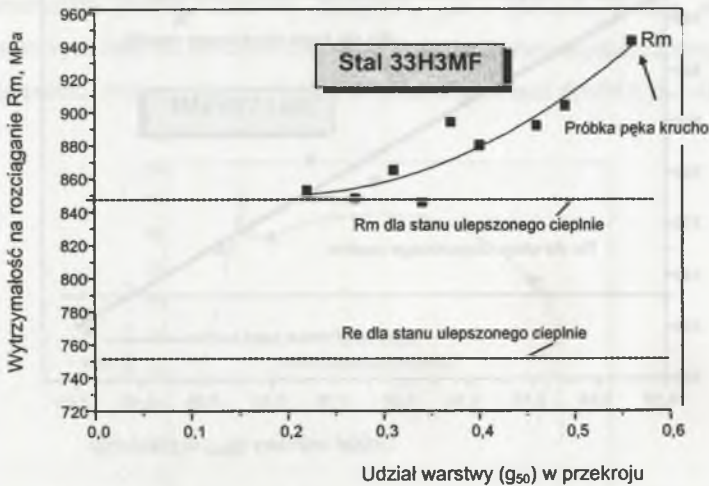
Fig. 5.42. Load-elongation curve for nitrided 33H3MF steel flat sample ( $g=3$  mm); nitriding -  $520^{\circ}\text{C}/60$  h



Rys. 5.43. Wykresy rozciągania próbek ze stali 33H3MF: a) w stanie ulepszonym cieplnie, b) i c) po azotowaniu

Fig. 5.43. Load-elongation curves for 33H3MF steel: a) hardened and tempered, b), c) nitrided

Analiza otrzymanych wykresów rozciągania stali 33H3MF (rys.5.42 i 5.43) wykazała, że niezależnie od kształtu próbki wytworzenie warstwy azotowanej zmniejsza jej plastyczność ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju. Przypadkiem krytycznym jest przejście stali azotowanej w stan kruchy.



Rys. 5.44. Wytrzymałość na rozciąganie azotowanej stali 33H3MF w zależności od udziału warstwy w przekroju próbek okrągłych

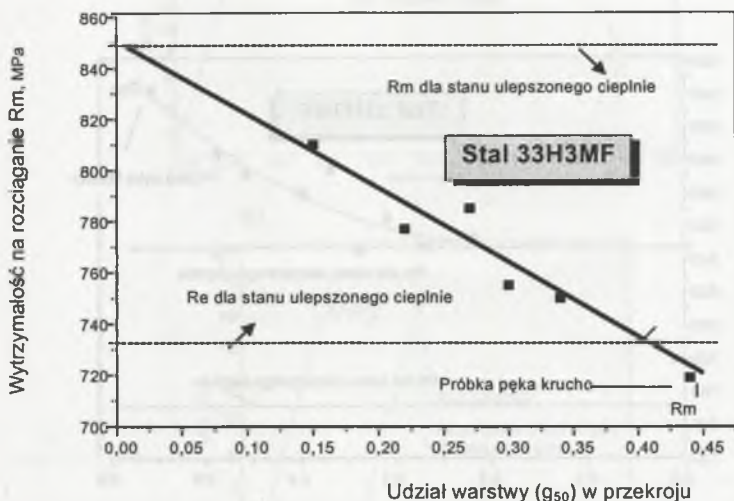
Fig. 5.44. Dependence tensile strength and participation nitrided layer in section round samples for nitrided 33H3MF steel

Kształt próbki istotnie wpływa zarówno na szybkość zmniejszania się plastyczności, jak i na charakter zmian wskaźników wytrzymałościowych azotowanej stali. Podkreślić należy, że dla próbek okrągłych wytworzenie warstwy azotowanej działa umacniająco (rys.5.44).

Naprężenia inicjujące proces utraty plastyczności azotowanej stali (pojawienie się pierwszych pęknięć na powierzchni warstwy) są większe od wytrzymałości na rozciąganie tej stali w stanie ulepszonym cieplnie (rdzenia próbki). Naprężenia zwiększają się ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki. Jednocześnie zmniejsza się liczba pęknięć warstwy poprzedzających zerwanie próbki. Przejście azotowanej stali w stan kruchy następuje przy udziale warstwy w przekroju - 0,54. Zerwanie próbki występuje w zakresie odkształceń liniowo-sprężystych i wartość naprężenia niszczącego odpowiada wytrzymałości na rozciąganie Rm.



Podczas rozciągania azotowanych próbek płaskich (rys. 5.45) obserwowano inny charakter zmian.



Rys. 5.45. Wytrzymałość na rozciąganie azotowanych próbek płaskich ze stali 33H3MF w zależności od udziału warstwy w przekroju

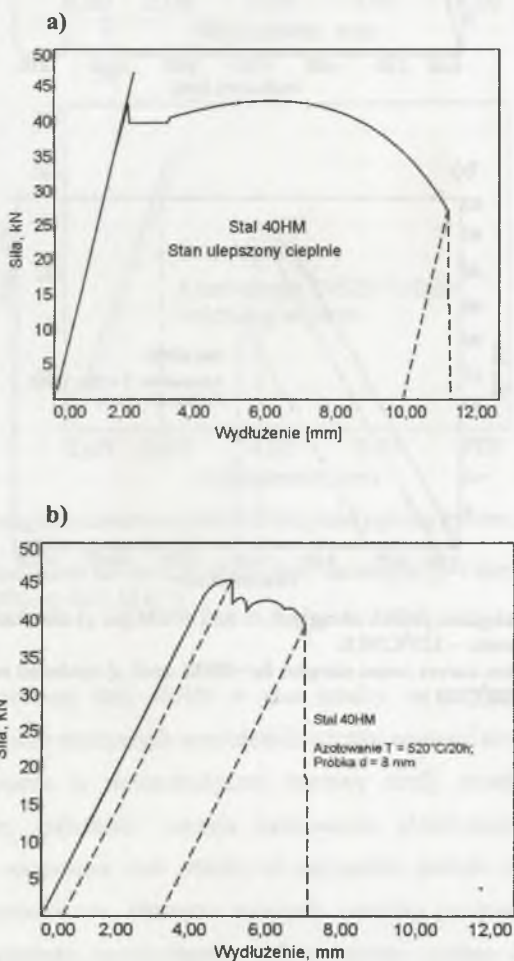
Fig. 5.45. Dependence tensile strength and participation nitrided layer in section flat samples for nitrided 33H3MF steel

Powstające w trakcie rozciągania pęknięcia mają głównie charakter pęknięć obwodowych. Wartości naprężenia inicjujące pierwsze pęknięcia są mniejsze od wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  stali w stanie ulepszonym cieplnie (rys.5.45). Ponadto zwiększanie udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki powoduje zmniejszenie wartości naprężenia odpowiadającego pierwszemu pęknięciu warstwy. Przejście w stan kruchy azotowanej stali 33H3MF następuje przy udziale warstwy w przekroju próbki płaskiej - 0,44. Stal 33H3MF w tym stanie ma wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  mniejszą od jej granicy plastyczności przed azotowaniem. Warstwa azotowana w próbkach płaskich powoduje osłabienie przekroju i szybsze przejście w stan kruchy - przy mniejszym udziale warstwy - w porównaniu do próbek okrągłych.

Na podstawie analizy wyników badań wpływu warstwy azotowanej na właściwości wytrzymałościowe stali 33H3MF ustalono, że strefa dyfuzyjna warstwy, a przede wszystkim jej mikrostruktura i stopień umocnienia, są głównymi czynnikami decydującymi o plastyczności (rys.5.43). Stwierdzono, że próbki z warstwą azotowaną złożoną wyłącznie ze

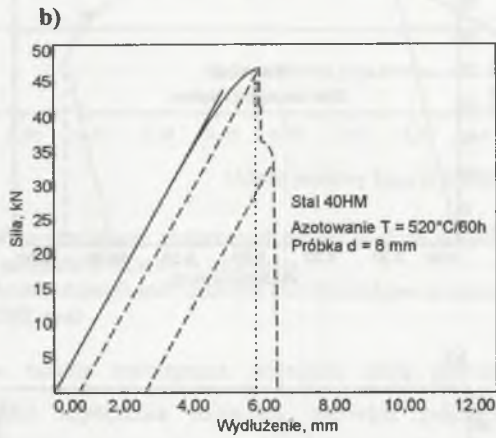
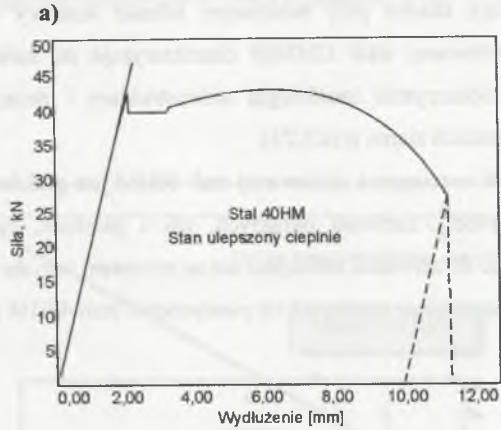
strefy dyfuzyjnej pękają krucho przy mniejszym udziale warstwy w przekroju. Strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej stali 33H3MF charakteryzuje się bardzo dużą twardością  $HV_{max} \sim 1000$  oraz niekorzystną morfologią mikrostruktury - duże, grube wydzielenia węglikoazotków na granicach ziaren (rys.5.23).

Kształt krzywych rozciągania azotowanej stali 40HM jest podobny do stali 33H3MF. Na powierzchniach próbek, zarówno okrągłych, jak i płaskich, tworzą się pęknięcia obwodowe, których ilość do zerwania zmniejsza się ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki. Jednocześnie zmniejsza się plastyczność stali 40HM (rys.5.46 i 5.47).



Rys. 5.46. Wykresy rozciągania próbek okrągłych ze stali 40HM po: a) ulepszeniu cieplnym, b) po azotowaniu - 520°C/20 h

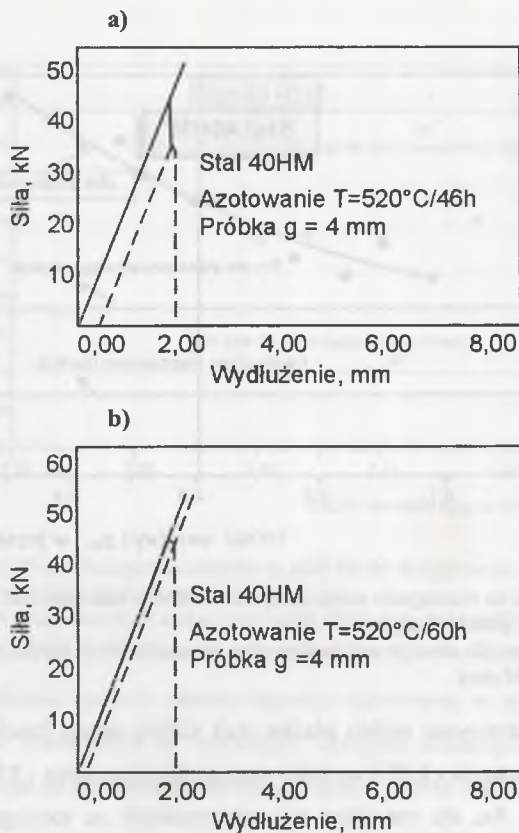
Fig. 5.46. Load-elongation curves round samples for 40HM steel: a) hardened and tempered, b) nitrided - 520°C/20 h



Rys. 5.47. Wykresy rozciągania próbek okrągłych ze stali 40HM po: a) ulepszeniu cieplnym, b) po azotowaniu – 520°C/60 h

Fig. 5.47. Load-elongation curves round samples for 40HM steel: a) hardened and tempered, b) nitrided - 520°C/60 h

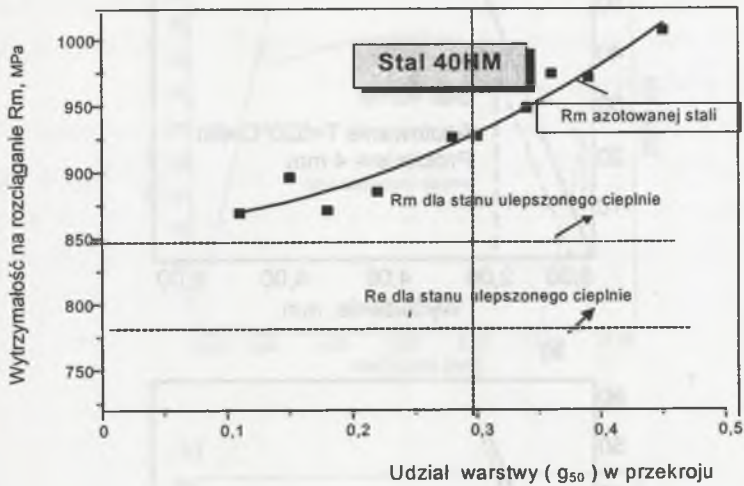




Rys. 5.48. Wykresy rozciągania azotowanej stali 40HM; próbka płaska  $g=4\text{mm}$ , azotowanie -  $520^{\circ}\text{C}$ : a) 46, b) 60 h

Fig. 5.48. Load-elongation curve for nitrided 40HM steel; flat sample ( $g=4 \text{ mm}$ ); nitriding -  $520^{\circ}\text{C}$ : a) 46 h, b) 60 h

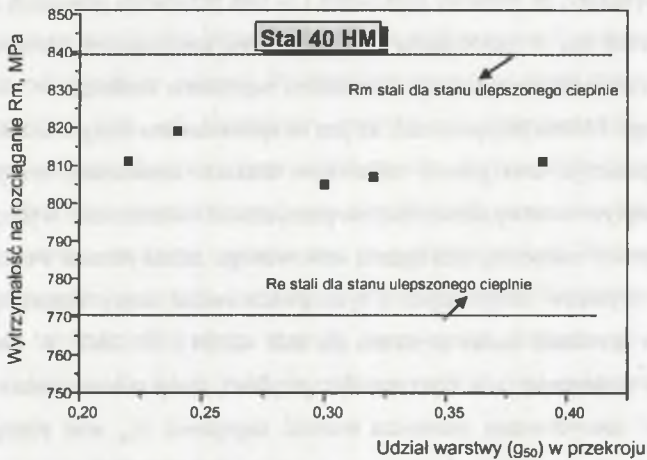
Przejsie azotowanej stali 40HM w stan kruchy, w przypadku próbek płaskich (rys.5.41), występuje przy mniejszych wartościach udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki. Niewystępowanie w mikrostrukturze warstwy strefy związków (azotków) lub zminimalizowanie jej głębokości sprzyja zachowaniu plastyczności azotowanej stali (rys.5.23). Warstwy azotowane stali 40HM, w przypadku próbek okrągłych, zwiększają właściwości wytrzymałościowe. Pierwsze pęknięcia warstwy powstają przy naprężeniach większych od wytrzymałości na rozciąganie stali ulepszonej cieplnie. Ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju próbki naprężenia te przyjmują coraz większe wartości. Jednocześnie następuje zmniejszanie ciągliwości azotowanej stali 40HM - przy udziale warstwy 0,3 - przechodzi w stan kruchy (rys.5.49).



Rys. 5.49. Wytrzymałość na rozciąganie azotowanej stali 40HM w zależności od udziału warstwy w przekroju – próbki okrągłe

Fig. 5.49. Dependence tensile strength and participation nitrided layer in section round samples for nitrided 40HM steel

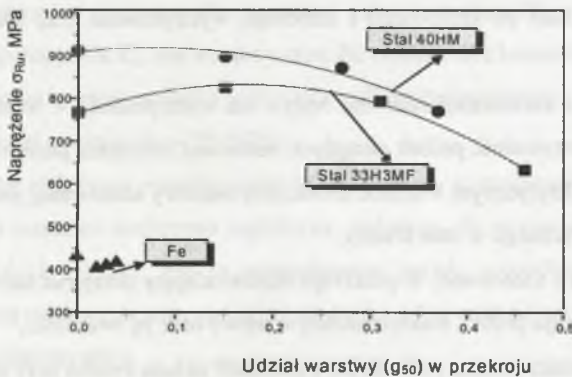
Ustalono, że azotowane próbki płaskie stali 40HM pękają krucho przy mniejszym udziale warstwy w przekroju - 0,22 i wartości naprężenia zniszczenia - 810 MPa większej od granicy plastyczności  $R_e$ , ale mniejszej od wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$  w stanie ulepszonym cieplnie (rys.5.50). Azotowana stal 40HM w stanie kruchym dla udziału warstwy w przekroju próbek płaskich od 0,22 do 0,40 charakteryzuje się jednakową wytrzymałością na rozciąganie.



Rys. 5.50. Wytrzymałość na rozciąganie azotowanej stali 40HM w zależności od udziału warstwy w przekroju próbek płaskich (stany kruche)

Fig. 5.50. Dependence tensile strength and participation nitrided layer in section flat samples for 40HM steel (brittle fracture)

Celem określenia wpływu udziału warstwy azotowanej w przekrojach elementów maszyn i urządzeń pracujących w warunkach obciążeń zmiennych wykonano badania rozciągania udarowego na próbkach azotowanych stali 33H3MF i 40HM oraz żelaza Armco (rys.5.51).



Rys. 5.51. Umowna wartość średniego naprężenia (σ<sub>Ru</sub>) azotowanej stali 33H3MF, 40HM oraz żelaza Armco w zależności od udziału warstwy azotowanej w przekroju próbek (rozciąganie udarowe)

Fig. 5.51. Dependence average value stress (σ<sub>Ru</sub>) and participation nitrided layer in section samples for 33H3MF, 40HM steels and iron (dynamic tensile test)



Badania udarowego rozciągania azotowanych próbek stali 40HM, 33H3MF oraz żelaza Armco wykazały, że warstwy azotowane i w tym przypadku powodują zmniejszenie wartości naprężenia  $\sigma_{Ru}$  w porównaniu do stanu przed azotowaniem. Azotowane żelazo Armco charakteryzuje się najmniejszymi zmianami naprężenia średniego w porównaniu do stanu wyjściowego. Można przypuszczać, że jest to spowodowane małym udziałem warstwy azotowanej w przekroju oraz prawie całkowitym brakiem umocnionej strefy dyfuzyjnej. Podobnie mały wpływ warstwy azotowanej na plastyczność i właściwości wytrzymałościowe stwierdzono w próbie statycznej rozciągania azotowanego żelaza Armco. Podkreślić należy dobrą korelację wyników otrzymanych z tych dwóch metod oceny materiałów. Większe zróżnicowanie w wynikach badań uzyskano dla stali 40HM i 33H3MF. W tym przypadku wpływ warstwy azotowanej jest wyraźny. Na przykład, zwiększanie udziału warstwy w przekroju próbki zdecydowanie zmniejsza wartość naprężenia  $\sigma_{Ru}$  oraz plastyczność stali 40HM w porównaniu do stanu ulepszanego cieplnie. Stal 33H3MF przyjmuje wyraźnie mniejsze wartości  $\sigma_{Ru}$  dla udziału warstwy w przekroju próbki  $> 0,3$ . Natomiast ciągliwość tej stali po azotowaniu pogarsza się już przy mniejszych udziałach warstwy, ok. 0,15.

Na podstawie analizy wyników badań właściwości wytrzymałościowych azotowanej stali 40HM, 33H3MF i żelaza Armco, otrzymanych w statycznej i udarowej próbie rozciągania można stwierdzić, że:

- umocnienie warstwy azotowanej oraz jej udział w przekroju próbki są głównymi czynnikami decydującymi o wytrzymałości i plastyczności stali po azotowaniu,
- warstwy o twardości  $> 600$  HV i udziale w przekroju próbki  $> 0,1$  zmniejszają plastyczność stali po azotowaniu i zmieniają wytrzymałość oraz charakter krzywej rozciągania,
- kształt próbki azotowanej stali ma wpływ na wytrzymałość - warstwa azotowana zwiększa wytrzymałość próbek okrągłych, natomiast zmniejsza płaskich,
- przypadkiem krytycznym wskutek utworzenia warstwy azotowanej jest przejście stali ze stanu plastycznego w stan kruchy,
- udział warstwy azotowanej w przekroju odpowiadający przejściu stali w stan kruchy zależy od rodzaju próbki, mikrostruktury warstwy oraz jej twardości,
- azotowane próbki płaskie stali 40HM i 33H3MF pękają krucho przy udziale warstwy azotowanej w całkowitym przekroju, odpowiednio - 0,22 i 0,44.

### 5.3.6. Odporność na pękanie azotowanej stali 40HM i 33H3MF

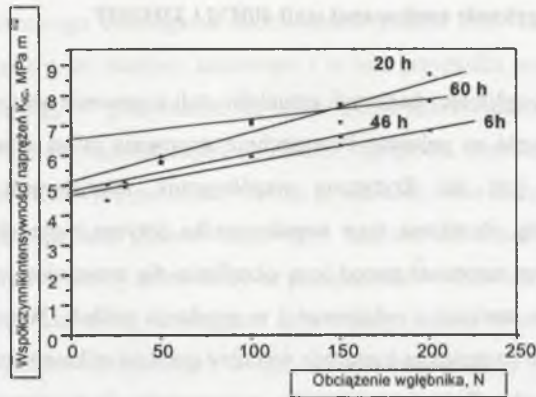
Zmniejszenie ciągliwości badanych gatunków stali w procesie azotowania sprawia, że mają mniejszą odporność na pękanie. Powszechnie stosowaną miarą oceny odporności na pękanie materiałów jest ich krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ . Dotychczasowe metody określania tego współczynnika dotyczą materiałów jednorodnych objętościowo. Brak jest natomiast metod jego określania dla materiałów niejednorodnych z wyraźnym gradientem struktury i właściwości w przekroju próbek. Wytworzenie warstwy wierzchniej w procesie azotowania kształtuje wyraźny gradient mikrostruktury i właściwości w przekrojach próbek. Pośrednią metodą wyznaczania krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  takiego niejednorodnego materiału jest wykorzystanie zależności [102]:

$$\frac{1}{(K_{Ic_{azot}})^2} = \frac{S_w/S_o}{(K_{Ic_w})^2} + \frac{S_R/S_o}{(K_{IcR})^2} \quad (4)$$

gdzie:  $K_{Ic_{azot}}$  - współczynnik stopu azotowanego,  $K_{Ic_w}$  - współczynnik warstwy,  $K_{IcR}$  - współczynnik rdzenia,  $S_w$  - powierzchnia warstwy w przekroju próbki,  $S_R$  - powierzchnia rdzenia,  $S_o$  - początkowa powierzchnia przekroju próbki.

Do określenia współczynnika  $K_{Ic}$  azotowanej stali konieczna jest więc znajomość takiego współczynnika zarówno dla warstwy, jak i rdzenia. W pracy doświadczalnie wyznaczono współczynnik  $K_{Ic}$  dla warstwy oraz dla rdzenia. Dla badanych stali  $K_{Ic} - 65 \text{ MPa m}^{1/2}$ ; jest to typowa wartość współczynnika dla stali średniowęglowej, niskostopowej (typu 40HM) - ulepszonej cieplnie ( $Re=785 \text{ MPa}$ ).

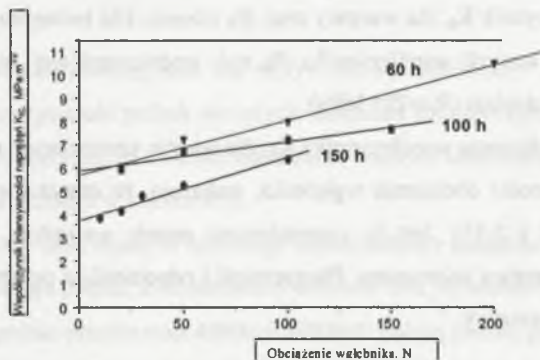
Wykonane obliczenia współczynnika  $K_{Ic}$  dla warstw azotowanych metodą Palmqvista - dla przyjętych wartości obciążenia wgłębnika, wskazują, że otrzymane wyniki zależą od obciążenia (rys.5.52 i 5.53). Jest to spowodowane przede wszystkim niejednorodnością mikrostrukturalną warstwy azotowanej. Plastyczność i odporność na pękanie zwiększa się od powierzchni w głąb warstwy.



Rys. 5.52. Zależność współczynnika  $K_{Ic}$  warstwy azotowanej stali 40HM od czasu azotowania i obciążenia wgłębnika: azotowanie - 520°C/6, 20, 46 i 60 h

Fig. 5.52. Dependence of the coefficient  $K_{Ic}$  of the nitrided layer 40HM steel from the nitriding time and Vickers indenter load: nitriding - 520°C/6, 20, 46 i 60 h

Zależność  $K_{Ic} = f(P)$  ma charakter liniowy. Aproksymacja wartości funkcji pozwala wyznaczyć najmniejszą wartość  $K_{Ic}$ , dla której można oczekiwać powstania mikropęknięć inicjujących kruche pękanie stali azotowanej. Dla badanej stali 40HM wartości te wynoszą dla czasu azotowania 6, 20, 46 i 60 h odpowiednio: **4,72; 5,12; 4,82 i 6,56** MPa · m<sup>1/2</sup>. Natomiast dla azotowanej stali 33H3MF dla czasów azotowania 60, 100 i 150 h odpowiednio: **5,75; 5,87 i 6,56** MPa · m<sup>1/2</sup> [126]. Otrzymane wyniki wskazują, że warstwy stali 40HM wytworzone w czasie azotowania do 46 h mają zbliżone wartości współczynnika  $K_{Ic}$ . Natomiast dla warstwy po azotowaniu w czasie 60 h współczynnik ten przyjmuje wartość większą (rys.5.52). Warstwa ma także najmniejszą twardość.

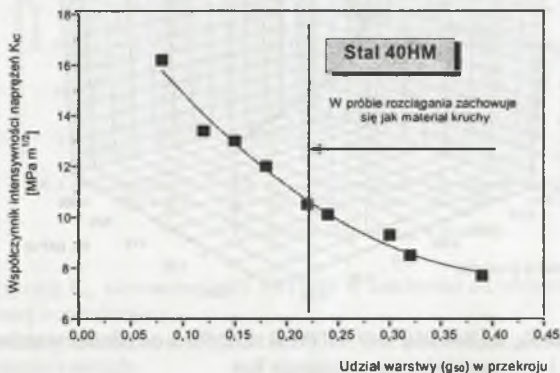


Rys. 5.53. Zależność współczynnika  $K_{Ic}$  warstwy azotowanej stali 33H3MF od czasu azotowania i obciążenia wgłębnika: azotowanie - 520°C/60, 100 i 150 h

Fig. 5.53. Dependence of the coefficient  $K_{Ic}$  of the nitrided layer 33H3MF steel from the nitriding time and Vickers indenter load: nitriding - 520°C/60, 100, 150 h



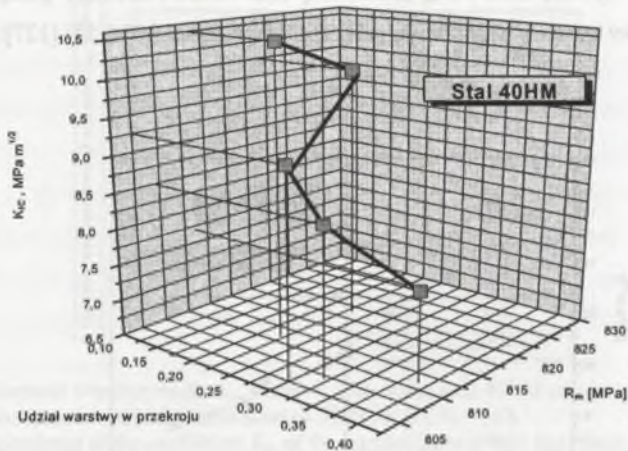
Obliczenia współczynników  $K_{Ic}$  azotowanej stali 40HM i 33H3MF przeprowadzono dla różnych udziałów warstwy w przekroju próbek płaskich (rys.5.54 i 5.57) [127].



Rys. 5.54. Krytyczny współczynnik  $K_{Ic}$  azotowanej stali 40HM w zależności od udziału warstwy azotowanej w przekroju

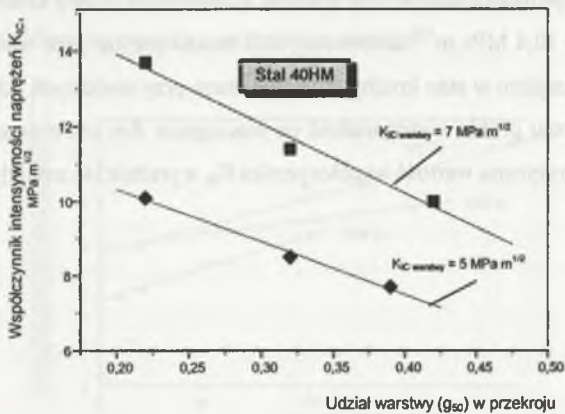
Fig. 5.54. Relationship between the coefficient  $K_{Ic}$  of nitrided 40HM steel and participation nitrided layer in section sample

Współczynnik intensywności naprężeń azotowanej stali 40HM zmniejsza się ze wzrostem udziału warstwy w przekroju. Na przykład, dla udziału warstwy w przekroju - 0,24 wynosi - 10,4 MPa m<sup>1/2</sup>. Próba statyczna rozciągania potwierdziła, że przy tym udziale warstwy azotowanej próbki ze stali 40HM w stanie azotowanym pękały krucho. Stąd wartość współczynnika  $K_{Ic} = 10,4$  MPa m<sup>1/2</sup> azotowanej stali można przyjąć jako wartość krytyczną - odpowiadającą jej przejściu w stan kruchy. Dla tego stanu przy większych udziałach warstwy azotowanej w przekroju próbki wytrzymałość na rozciąganie  $R_m$  zmienia się w niewielkim zakresie, natomiast krytyczna wartość współczynnika  $K_{Ic}$  wyraźnie się zmniejsza (rys.5.55).

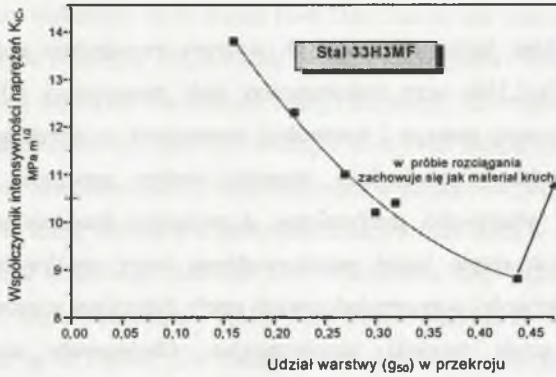


Rys. 5.55. Współczynnik  $K_{Ic}$  azotowanej stali 40HM w zależności od udziału warstwy w przekroju i wytrzymałości na rozciąganie  $R_m$   
 Fig. 5.55. Coefficient  $K_{Ic}$  of nitrided 40HM steel as a function of participation nitrided layer in section sample and tensile strength

Otrzymane wyniki badań potwierdzają więc, że zmiana składu fazowego, mikrostruktury i twardości warstwy azotowanej ma znaczący wpływ na wartość jej współczynnika  $K_{Ic}$ . Powoduje to, że przy takim samym udziale warstwy azotowanej w przekroju zmienia się wartość  $K_{Ic}$  azotowanych próbek badanej stali (rys.5.56).



Rys. 5.56. Wpływ wartości współczynnika  $K_{Ic}$  warstwy azotowanej na wartość współczynnika  $K_{Ic}$  azotowanej stali 40HM  
 Fig. 5.56. Influence the value of coefficient  $K_{Ic}$  of nitrided layer on the value of coefficient  $K_{Ic}$  of nitrided 40HM steel



Rys. 5.57. Współczynnik  $K_{Ic}$  azotowanej stali 33H3MF w zależności od udziału warstwy azotowanej w przekroju

Fig. 5.57. Relationship between the coefficient  $K_{Ic}$  of nitrided 33H3MF steel and participation nitrided layer in section sample

Podobny charakter zmiany wartości współczynnika  $K_{Ic}$  obserwowano również dla azotowanej stali 33H3MF (rys.5.57). I w tym przypadku występuje zmniejszanie  $K_{Ic}$  wraz ze wzrostem udziału warstwy azotowanej w przekroju. Krytyczna wartość współczynnika  $K_{Ic}$  odpowiadająca przejściu azotowanej stali w stan kruchy wynosi - 9 MPa m<sup>1/2</sup> (przy udziale warstwy w przekroju - 0,44) i jest mniejsza od tej samej wartości dla stali 40HM.



## 6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Analiza wyników badań obejmujących wybrane zagadnienia azotowania stopów żelaza Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo oraz niskostopowej stali maszynowej 40HM i 33H3MF przeznaczonej na elementy maszyn i konstrukcji pracujących w warunkach szczególnych (temperatura, środowisko) potwierdziła znaczny wpływ procesów dyfuzyjnych i wydzieleniowych na właściwości mechaniczne, a zwłaszcza przejście materiału w stan kruchy. W pierwszym etapie badań przeprowadzono ocenę możliwości kształtowania mikrostruktury i właściwości wytrzymałościowych strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej w warunkach symulujących warunki eksploatacyjne. Obejmowały analizę procesów wydzieleniowych w stopie Fe-Me-N (gdzie: Me – Mo lub Al) odzwierciedlającym obszar strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej badanych stopów technicznych. Badania prowadzono na stopach Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al azotowanych w temperaturze 520°C, chłodzonych z prędkością umożliwiającą przesylenie ferrytu azotem oraz starzonych w temperaturze 150÷480°C. Wyniki tych badań stanowiły podstawę do ustalenia wpływu warstwy azotowanej na zdolność do odkształceń plastycznych i odporność na pękanie stali maszynowej 40HM i 33H3MF, zarówno bezpośrednio po azotowaniu, jak i po eksploatacji konstrukcji w warunkach wywołujących dalszy jego przebieg.

Badania procesów wydzieleniowych w obszarze strefy dyfuzyjnej warstwy o stałym stężeniu azotu wykazały, że azot dostarczony w procesie azotowania pozostaje w roztworze stałym, w postaci mieszanych stref G-P lub nierównowagowej fazy azotkowej pierwiastka stopowego. Stwierdzono, że w stopie Fe-0,5Mo pozostaje wyłącznie rozpuszczony w ferrycie, natomiast w stopie Fe-0,3Al dodatkowo tworzy strefy mieszane G-P (metastabilny azotek aluminium). Efekt umocnienia tych stopów po azotowaniu i przesycaaniu jest spowodowany przesyleniem ferrytu stopowego - stop Fe-0,5Mo lub wynikiem przesylenia ferrytu stopowego i tworzeniem się w temperaturze nasycania stref mieszanych G-P lub nierównowagowej fazy azotkowej pierwiastka stopowego (AlN) - stop Fe-0,3Al. Fazami wydzielającymi się podczas starzenia (150-480°C) w badanych stopach są fazy azotkowe żelaza -  $Fe_{16}N_2$  i  $Fe_4N$ . Wydzielanie fazy  $Fe_4N$  poprzedza proces rozpuszczania wydzielonej w niższej temperaturze fazy  $Fe_{16}N_2$ . Energia aktywacji wydzielania fazy  $Fe_{16}N_2$  jest porównywalna dla obu badanych stopów (0,69 eV dla stopu Fe-0,5Mo i 0,53 eV dla Fe-0,3Al) i bliska energii aktywacji wydzielania tej fazy w stopie Fe-N. Obecność składnika stopowego (Mo lub Al) w ferrycie nie wpływa na zmianę energii aktywacji wydzielania tej

fazy oraz na temperaturę jej wydzielenia. Porównanie energii aktywacji procesu rozpuszczania fazy wskazuje, że w stopie Fe-0,5Mo faza ta nie jest czystą fazą azotkową żelaza, lecz fazą typu  $Fe_{16}N_2$ , tj.  $(Fe,Mo)_{16}N_2$ . Procesy wydzielenia i rozpuszczania fazy  $Fe_4N$  w badanych stopach różnią się wartościami energii aktywacji, zaś temperatury tych procesów w obu stopach są zbliżone (ok.  $350^{\circ}C$ ). W stopie Fe-0,5Mo wyznaczona energia aktywacji odpowiada stadium zarodkowania tej fazy, natomiast w stopie Fe-0,3Al etapowi jej wzrostu. Uzasadnione jest to różną wartością współczynnika aktywności azotu w ferrycie wynikającą z obecności składnika stopowego (Mo lub Al). Wydzielaniu fazy  $Fe_4N$  towarzyszy zmiana objętości (skurcz) stopu wynosząca - 0,075% dla stopu Fe-0,5Mo i - 0,045% dla stopu Fe-0,3Al. Zmiany te są o blisko 50% mniejsze od obserwowanych podczas odpuszczania martenzytu azotowego. Wartości współczynników liniowej rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  obu badanych stopów zarówno po azotowaniu, jak i po następnym wyżarzaniu w temperaturze  $600$  i  $700^{\circ}C$  są porównywalne ( $14,35 \times 10^{-6}/K$  i  $13,95 \times 10^{-6}/K$ ) i nieznacznie większe od analogicznych współczynników dla żelaza Armco oraz ulepszonej cieplnie stali średniowęglowej. Można również przypuszczać, że stwierdzone różnice w rozszerzalności cieplnej nie powinny być przyczyną powstawania naprężeń w elementach azotowanych pracujących w zmiennej temperaturze, nieprzekraczającej temperatury azotowania. Procesom wydzielenia faz azotkowych podczas starzenia (z szybkim chłodzeniem) przesyconych po azotowaniu stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al towarzyszy obniżenie ich właściwości wytrzymałościowych. Analiza zmian wartości granicy plastyczności  $Re$  pozwala stwierdzić, że najniższą granicą plastyczności charakteryzują się po starzeniu w temperaturze  $350^{\circ}C$ . W stopie Fe-0,5Mo jej wartość ( $200MPa$ ) bliska jest wartości, jaką charakteryzował się w stanie wyżarzonej oraz po azotowaniu i wolnym chłodzeniu, podczas którego nastąpiło całkowite wydzielenie niezwiązanego w temperaturze nasycania azotu w postaci azotków żelaza. Upoważnia to do stwierdzenia, że w czasie nasycania azotem stopu Fe-0,5Mo nie występują procesy wydzieleniowe faz azotkowych lecz jedynie rozpuszczanie i dyfuzja azotu. Obserwowane zmiany - podwyższenie granicy plastyczności po azotowaniu z szybkim chłodzeniem (przesycaniem) - są wynikiem wyłącznie umacniania roztworowego stopu azotem. Zmiana wartości granicy plastyczności po starzeniu jest wynikiem zróżnicowanej zawartości azotu w ferrycie (umocnienie roztworowe). Wydzielające się podczas starzenia azotki żelaza, w szczególności  $Fe_4N$ , nie są fazami umacniającymi strefę dyfuzyjną warstwy. W stopie Fe-0,3Al najmniejsze wartości  $Re$  i  $Rm$  otrzymano również po starzeniu w temperaturze  $350^{\circ}C$ . Wartość granicy plastyczności,  $Re$ , po tym procesie jest o ok.  $280 MPa$  większa od wartości w stanie wyżarzonej i o  $36 MPa$  większa od wartości charakteryzującej

stop po azotowaniu i wolnym chłodzeniu. Przyrost wartości granicy plastyczności wynoszący ok. 250 MPa jest wynikiem procesu wydzieleniowego zachodzącego w temperaturze azotowania. Ten stan mikrostruktury jest trwały i niezmienny w całym zakresie temperatury starzenia, tj. do temperatury azotowania (520°C). Starzenie w tym zakresie temperatury powoduje jedynie zmianę nasycenia azotem ferrytu stopowego i wynikającego stąd umocnienia podczas przesycań. Maksymalny przyrost granicy plastyczności spowodowany umocnieniem roztworowym ferrytu stopowego azotem uzyskano po azotowaniu i następnym szybkim chłodzeniu (przesycaniu). Wynosi on ok. 300 MPa. Taki sam przyrost wartości granicy plastyczności w wyniku umocnienia roztworowego azotem uzyskano również w azotowanym stopie Fe-0,5Mo. W tym przypadku odpowiadało to całkowitemu umocnieniu wskutek azotowania. Można więc stwierdzić, że efekt umocnienia badanych stopów przez azotowanie połączone z szybkim chłodzeniem po procesie (przesycaniu) jest wynikiem dwóch mechanizmów umocnienia: roztworowego azotem i wydzieleniowego. Przyrost granicy plastyczności  $R_e$  azotowanego stopu w porównaniu do stopu w stanie wyżarzonym można przedstawić zależnością:  $\Delta R_e = \Delta R_{e \text{ roztworowe}} + \Delta R_{e \text{ wydzieleniowe}}$ . W stopie Fe-0,5Mo stwierdzono wyłącznie umocnienie roztworowe i brak procesu wydzieleniowego w temperaturze azotowania, natomiast w Fe-0,3Al – umocnienie roztworowe i wydzieleniowe. Udział umocnienia roztworowego w obu badanych stopach wynosił ok. 300 MPa, natomiast wydzieleniowego w stopie Fe-0,3Al – ok. 240 MPa. Efekt umocnienia wydzieleniowego w stopie Fe-0,3Al jest trwały do temperatury azotowania. Procesy wyżarzania (600 i 700°C) azotowanego stopu prowadzą do obniżenia granicy plastyczności. Po wyżarzeniu w temperaturze 700°C ma wytrzymałość porównywalną do wytrzymałości przed azotowaniem. W tej temperaturze następuje wydzielenie równowagowego azotku aluminium AlN, który nie umacnia stopu.

Azotowanie stali maszynowych 40HM i 33H3MF w istotny sposób zmienia ich wytrzymałość, określaną w statycznej próbie rozciągania, w porównaniu do stanu ulepszonego cieplnie. Azotowanie zmniejsza ich plastyczność oraz zmienia wartości  $R_e$  i  $R_m$ . Zwiększenie głębokości i udziału wytworzonej warstwy azotowanej może prowadzić do przejścia stali w stan kruchy. Zmiany te zależne są od składu fazowego, mikrostruktury i twardości, a także od udziału warstwy w przekroju badanych próbek. Charakter zmian stałych materiałowych zależy również od kształtu – przekroju próbki. Wraz ze zmianą wytrzymałości azotowanych stali zmienia się ich skłonność do kruchego pęknięcia. Ustalono wartości krytycznego współczynnika intensywności naprężeń  $K_{Ic}$ , zarówno warstwy azotowanej, jak i azotowanych próbek o różnym udziale warstwy w przekroju. Wytworzenie warstwy



azotowanej, w której strefa dyfuzyjna nie wykazuje umocnienia (np. w żelazie Armco), nie powoduje istotnych zmian  $R_e$  i  $R_m$  stopu lecz jedynie zmniejsza jego plastyczność. Jest to spowodowane tworzeniem na powierzchni próbki strefy związków warstwy azotowanej. Azotowanie stali 40HM i 33H3MF spowodowało zmiany zarówno ich właściwości wytrzymałościowych, jak i plastycznych zależnych od kształtu próbki. Dla próbek okrągłych występuje podwyższenie wytrzymałości na rozciąganie stali w porównaniu do stanu ulepszanego cieplnie. Natomiast dla próbek płaskich obserwowano zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie. Przejście w stan kruchy azotowanych stali występuje w przypadku próbek okrągłych przy udziale warstwy w przekroju - 0,56 dla stali 33H3MF i - 0,30 dla 40HM. Dla próbek płaskich natomiast odpowiednio: 0,44 dla stali 33H3MF i 0,22 dla 40HM. Przejście stali 33H3MF w stan kruchy następuje przy wytrzymałości na rozciąganie mniejszej od granicy plastyczności tej stali w stanie ulepszonym cieplnie. Kruche pękanie azotowanych próbek płaskich ze stali 40HM zachodzi przy stałej wartości naprężenia (niezależnie od udziału warstwy azotowanej w przekroju) ok. 805 MPa, tj. wartości mniejszej od wytrzymałości na rozciąganie tej stali w stanie ulepszonym cieplnie. Wartość krytyczna współczynnika intensywności naprężeń azotowanej stali zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału warstwy w przekroju próbki. Stan kruchy azotowanych stali 33H3MF i 40HM określa wartość współczynnika  $K_{Ic}$  odpowiednio: - 9 MPa m<sup>1/2</sup> i - 10,5 MPa m<sup>1/2</sup>.

Przeprowadzona analiza otrzymanych wyników badań pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Umocnienie w wyniku azotowania stopu Fe-0,5Mo jest efektem umocnienia roztworowego azotem ferrytu stopowego, natomiast stopu Fe-0,3Al umocnienia roztworowego azotem i wydzieleniowego metastabilną fazą azotkową Al (AlN). Przyrost granicy plastyczności wskutek umocnienia roztworowego (azot dostarczony w procesie azotowania) wynosi ok. 300 MPa i jest taki sam dla obu stopów. Przyrost granicy plastyczności w wyniku umocnienia wydzieleniowego w stopie Fe-0,3Al wynosi ok. 240 MPa. Wydzielenia równowagowego azotku AlN nie powodują umocnienia stopu.
2. Procesy starzenia po azotowaniu z przesyleniem ferrytu w stopach Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al pozwalają na kształtowanie ich właściwości wytrzymałościowych. Właściwości strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej mogą więc być kształtowane przez obróbkę cieplną po azotowaniu. Warunkiem koniecznym jest jednak osiągnięcie stanu przesylenia azotem ferrytu w tej strefie warstwy. Stan ten można uzyskać w wyniku

- powtórnego nagrzania stopu do temperatury azotowania i szybkiego chłodzenia. Proces ten nie powoduje zmian w strefie związków warstwy azotowanej.
3. Procesy wydzieleniowe podczas starzenia przesyconych azotem stopów Fe-0,5Mo i Fe-0,3Al prowadzą do wydzielenia azotków żelaza  $Fe_{16}N_2$  i  $Fe_4N$ .
  4. Azotowanie stali maszynowych 40HM i 33H3MF prowadzi do zmiany ich właściwości wytrzymałościowych w zależności głównie od rodzaju próbek i od udziału warstwy w badanych przekrojach. Krytycznym skutkiem występowania warstwy azotowanej w przekroju jest stan kruchy azotowanej stali.
  5. Udział warstwy azotowanej, charakteryzujący przejście w stan kruchy azotowanych stali 33H3MF i 40HM, wynosi dla próbek okrągłych odpowiednio - 0,56 i - 0,3 oraz dla próbek płaskich - 0,44 i - 0,22.
  6. Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  określający stan kruchy azotowanych stali 33H3MF i 40HM wynosi - 9 MPa m<sup>1/2</sup> i - 10,5 MPa m<sup>1/2</sup>.

\*\*\*\*\*

Badania wpływu warstwy azotowanej na zmiany właściwości wytrzymałościowych stali maszynowej o zróżnicowanych przekrojach elementów konstrukcji pracujących w szczególnych warunkach temperaturowych i środowiskowych są prowadzone od wielu lat przez Autora i mają zastosowanie w praktyce przemysłowej. Były m.in. podstawą do opracowania instrukcji określania stanu eksploatowanych płaszczy aparatów ciśnieniowych w wytwórni melaminy w Z.A. Puławy. Płaszcze w trakcie procesu wytwarzania melaminy ulegają ciągłemu naazotowywaniu ze źródła azotu, którym jest medium produkcyjne. Instrukcja została zaakceptowana przez Urząd Dozoru Technicznego i jest obowiązującym dokumentem.

## LITERATURA

1. Fry A.: Stahl u. Eisen, v.43, 1923, s.1271-1277.
2. Fry A.: Trans. Am. Soc. Steel Treating, v. 16, 1929, s.111-119.
3. Homerberg V.O., Walsted J. P.: Trans. Am. Soc. Steel Treating, v. 16, 1929, s.67-110.
4. Sergeson R.: Trans. Am. Soc. Steel Treating, v. 16, 1929, s.145-174.
5. Jones B., Morgan H. E.: Iron Steel Inst., Inst.. 21, 1932, s. 39-86.
6. Floe C. F.: Metal Progr. V. 50, 1946, s. 1212-1220.
7. Li C. X., Sun Y., Bell T.: Mater. Sci. and Eng., A292, 2000, s. 18-25.
8. Mishra S., Nayak B., Mohanty B.: Surface & Coat. Technology, 145, 2001, s. 24-30.
9. Bell T.: Heat Trat. Met. 23 (1), 1975, s. 39-49.
10. Costa J. D., Ferreira J. M., Ramalho A. L.: Theor. and Appl. Fracture Mech., 35, 2001, s. 69-79.
11. Łachtin J., Kogan J.: Azotирование стали. Maszgiz. Moskwa 1979.
12. Edenhofer B.: Heat Treatment of Metals, 1, 1974, s. 23-27.
13. Burakowski T., Wierzchoń T.: Inżynieria powierzchni metali. WNT, Warszawa 1995.
14. Tacikowski J., Zyśk J.: Metal. i Obr. Ciepłna 63-64, 1983, s.35.
15. Fry A.: J. Iron Steel Inst., Inst.. 125, 1932, s. 191-222.
16. Eilender W., Mayer O.: Arch. Eisenhutten., v.4, 1931, s. 343-352.
17. Ineson E., Petteford C.: Iron and Steel, v. 17, 1943, s. 699-702.
18. Dijkstra L. J.: Trans. AIME, 285, 1949, s. 252-260.
19. Strafford K. K., Subramanian C.: J. of Mater. Process. Technology, 53, 1995, s.393-403.
20. Spies H. J.: Hart. Tech. Mitt., 55, 2000, 3, s.141-150.
21. Spies H. J., Reinhold B., Wilsdorf K.: Surf. Eng., 2001, v.17, s. 41-54.
22. Hoffmann R., Mittemeijer E. J.: Hart. Tech. Mitt., 56, 2001, 3, s. 155-160.
23. Schaaf P.: Prog. In Mater. Science, 47, 2002, s. 1-161.
24. Tacikowski J., Zyśk J.: Patent 85924, 1978.
25. Haś Z., Kula P.: Inż. Materiałowa, 5, 16, 1983, s. 127.
26. Haś Z., Gramsz J., Jarosz W.: Zeszyty Nauk. PŁ. Mechanika 43, 1975, s.11.
27. Jaślan S., Kamiński L., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Własności nowych, bezalumiowych stali konstrukcyjnych do azotowania. VIII Sem. IMP, Met. i Obr. Ciepłna, Z.2, 1977, s.118.



28. Mittemeijer E. J., Somers M. A. J.: *Surf. Eng.*, 1997, v.13, 3, s. 483-497.
29. Pietzsch S., Bohmer S.: *Hart. Tech. Mitt.*, 51, 1996, 6, s.364-371.
30. Alsaran A., Karakan M., Celik A.: *Materials Characterization*, 48, 2002, s. 323-327.
31. Celik A., Efeoglu I., Sakar G.: *Materials Characterization*, 46, 2001, s. 39-44.
32. Asharafizadeh.: *Surf. Coat. Technol.*, 173-174, 2003, s.1196-1200.
33. Straffellini G.: *Mat. Sci. and Eng. A342*, 2003, s.251-257.
34. Lannutii J, J.: *Compos. Mater.*, 4, 1994, s.81-94.
35. Lengauer W., Dreyer S.: *J. of Alloys and Comp.*: 338,2002, s. 194-212.
36. Koizumi M.: *Compos. Part B*, 28B,1997, s. 1-4.
37. Kolednik O.: *Solids and Structures*, 37, 2000, s. 781-808.
38. Hodor K., Zięba P., Olszowska-Sobieraj B.: *Inż. Mater.*, 6, 1999, s. 595-600.
39. Budzynowski T.: *Studium teoretyczne i praktyczne azotowania gazowego tworzyw metalicznych*, Wyd. Politechniki Radomskiej, 2003.
40. Jack K. H.: *Proc. Heat Treatment* 73, 1973, s. 39-50.
41. Jack D. H., Jack K. H.: *Mat. Sci. and Eng.*, 11, 1973, s.1-27
42. Leslie W. C.: *Acta Met.*, 9, 1961, s.1004.
43. Inokuti Y., Nishida N., Ohashi N.: *Metall. Trans. A*, 6A. 1975, s. 773-784.
44. Broker G., Norbury J., Sutton A.: *J. Iron and Steel Inst.*: 11, 1957, s.205-215.
45. Łachtin J. M., Silina N. W., Fedczun W.A.: *MiTOM*, 1, 1977, s.1-7.
46. Bielocki A. W.: *MiTOM*, 12, 1975, s. 24-27.
47. Pulkkinen R.: *Metal Science*, 16, 1982, s.3740.
48. Jack K. H.: *Scand. J. Met.*, 1, 1972, s. 195-202.
49. Gierasimow S.A., Gawriłowa A., Kosolapow G.: *MiTOM*, 3, 1974, s. 14-20.
50. Łachtin J. M., Kogan J., Frolowa L.: *MiTOM* , 3, 1978, s. 28- 32.
51. Łachtin J. M., Kogan J., Sołodkin G.: *MiTOM*, 2, 1983, s. 25- 29.
52. Łachtin J. M.: *MiTOM*, 7, 1995, s.14-17.
53. Mortimer B., Grieveson P., Jack K. H.: *Scand. J. Met.*, 1, 1972, s. 203-209.
54. Driver J. H., Papazian J. M.: *Acta Met.*, 21, 1973, s. 1139.
55. Pope M., Grieveson P., Jack K. H.: *Scand. J. Met.*, 2, 1972, s. 29-34.
56. Łachtin J. M., Kogan J.: *MiTOM* , 3, 1974, s. 20-28.
57. Gierasimow S.A. i inni: *MiTOM*, 6, 2000, s. 24-25.
58. Wagner R., Brenner S. S.: *Acta Met.*, 26,1978, s. 197.
59. Brenner S., Goodman S.: *Scripta Met.* 5, 1970, s. 865.
60. Podgurski H., Knechtel H.: *Trans. A.I.M.E.*, 245, 1969, s. 1595-1602.

61. Phillips V., Seybolt A.: *Trans. A.I.M.E.*, 242, 1968, s. 2415-2422.
62. Steenaert J. i inni: *Z. Metallkd.*, 86, 1995, 10, s.700-705.
63. Hanai S., Takemoto N., Mizuyama Y.: *Trans.ISIJ*, 11, 1971, s.24-31.
64. Keh A., Wriedt A.: *Trans. A.I.M.E.*, 224, 1962, s. 561.
65. Ferguson P., Dahmen U., Westmacott K.: *Scripta Met.*, 18, 1984, s. 57-60.
66. Dahmen U., Ferguson P., Westmacott K.: *Acta Metall.*, 35, 1987, 5, s. 1037-1046.
67. Garwood R., Thomas G.: *Metall. Trans.*, 4, 1973, s. 225-236.
68. Van Gent A., Doorn F., Mittemeijer E.: *Metall. Trans. A*, 16A, 1985, s. 1371-1384.
69. Mittemeijer E., Vogels A., Van der Schaaf P.: *Scripta Metall.*, 14, 1980, s. 411-416.
70. Sauthoff G.: *Acta Metall.*, 29, 1981, s. 637-642.
71. Tanaka Y., Sato A., Mori T.: *Acta Metall.*, 26, 1978, s.529-540.
72. Straver W., Rozendaal H., Mittemeijer E.: *Metall. Trans. A*, 15A, 1984, s. 627-637.
73. Precht W. i inni: *Metal. i Obr. Cieplna*, 32, 1978, s. 2-6.
74. Nakada Y., Leslie W., Churay T.: *Trans. ASM.*, 60, 1967, s. 223-227.
75. Hayes P., Roberts W., Grieveson P.: *Acta Metall.*, 23, 1975, s. 849-854.
76. Pipkin N. i inni: *Proceedings of Intern. Symp. On Chemical. Metall.*, 1971.
77. Roberts W., Grieveson P., Jack K. H.: *J. of Iron and Steel Inst.*, 1972, s. 931-937.
78. Yang M., Krawitz A.: *Metall. Trans. A*, 15A, 1984, s. 1545-1554.
79. Rasek J.: *Prace Naukowe, Uniwersytet Śląski*, Nr 566, 1983.
80. Mittemeijer E. i inni: *Z. Metallkde*, 74, 1983, s. 473-483.
81. Ferguson P.: *Metall. Trans. A*, 16A, 1985, s. 45-50.
82. Baird J., Jamieson A.: *J.I.S.I.*, 204, 1966, s. 793.
83. Roberts W., Bergstrom Y.: *Scand. J. Met.*: 1, 1972, s. 265.
84. Pietrowa L., Czudina O.: *MiTOM 4*, 2000, s. 38-43.
85. Rickerby D., Hendry A., Jack K. H.: *Heat Treatment* 81, 1981, s. 18/1-18/11.
86. Hoffman F., Kreft U., Hirsch T., Mayr P.: *Proceedings of Second Intern. Conference on Carburizing and Nitriding*, Cleveland Ohio, 1995, s. 289-293.
87. Sołodkin G., Wołkow G., Ratgauz L.: *MiTOM 8*, 1989, s. 37-41.
88. Edenhoffer B.: *Hart. Tech. Mitt.*, 29, 1974, s. 105.
89. Pessel W., Karpiński T., Rudnicki J.: *Arch. Nauki o Mater.*, 1, 1995, s. 39-62.
90. Qian J., Fatemi A.: *Int. J. Fatigue*, 17, 1995, s. 15-24.
91. Guagliano M., Vergani L.: *Int. J. Fatigue*, 19, 1997, s. 67-73.
92. De la Cruz P., Oden M., Ericsson T.: *Mat. Sc. and Eng.*, A242, 1998, s. 181-194.
93. Genel K., Demirkol M., Capa M.: *Mat. Sc. and Eng.*, A279, 2000, s. 207-216.

94. Podgornik B. i inni: Wear 249, 2001, s.245-259.
95. Huang W., Chen K., He J.: Wear 252, 2002, s. 459-466.
96. Pellizari M., Molinari A., Straffelini G.: Mat. Sc. and Eng., A352, 2003, s. 186-194.
97. Sołodkin G., Cyrlin E., Radgauz L.: MiTOM 1, 1991, s.12-15.
98. Godec M.: Eng. Failue Anal., 9, 2002, s. 665-671.
99. Panjan P., Cekada M., Navisek B.: Surf. Coat. Technol. 174-175, 2003, s. 55-62.
100. Trifonow D., Kanew W., Namm S.: Czernaja Metal., 3, 1987, s. 154-155.
101. Boniardi M., Martinelli G., Bozzini B.: Proceedings 4th ASM Heat Treatment, Florencja 1998, vol.1, s. 361-368.
102. Sołodkin G., Radgauz L.: MiTOM 11, 1991, s. 9-11.
103. Lesage J. i inni: Mat. Sc. and Eng., A282, 2000, s. 203-212.
104. Gołębiowski M., Kamiński L., Szawłowski J.: Metal.i Obr. Ciepłna, Nr 76-77, 1985, s. 22.
105. Kamiński L., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Przegl. Mech., Z. 4, 1979, s.20.
106. Kamiński L., Jaślan S., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Przegl. Mech., Z.13, 1979, s. 29.
107. Gołębiowski M., Kamiński L., Szawłowski J.: Mat. Konf. „ Stale dla energetyki” Opole 1984.
108. Kamiński L., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Przegl. Mech., Z. 8, 1980, s.21.
109. Kamiński L., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Przegl. Mech., Z. 5, 1980, s.17.
110. Gołębiowski M., Kamiński L., Szawłowski J., Wojciechowski S.: Zeszyty Nauk. WSI Koszalin, Nr 4, 1980, s. 224-237.
111. Gołębiowski M., Kamiński L., Szawłowski J., Wojciechowski S.: Arch. Nauki o Mat., Z.1, 1981, s. 41-52.
112. Gołębiowski M., Kamiński L., Szawłowski J., Wojciechowski S.: Arch. Nauki o Mat., Z.3, 1981, s. 155-164.
113. Kamiński L., Gołębiowski M., Szawłowski J.: Mat. Konf. “ Termoobróbka 82”, Gliwice 1982.
114. Szawłowski J., Kamiński L., Gołębiowski M.: Mat. XII Konf. Met., Katowice – Kozubnik 1987, t.2.
115. Szawłowski J., Kamiński L., Gołębiowski M.: Mechanik, Nr 5-6, 1991, s. 224.
116. Szawłowski J., Wyrzykowski J.: Mat. Konf. “Termoobróbka 96”, Gliwice 1996.
117. Szawłowski J., Kamiński L., Skoczylas A.: Mat. Konf. “Obróbka powierzchniowa”, Częstochowa – Kule 1996.



118. Szawłowski J., Kamiński L., Gołębiowski M.: Przegl. Mech., Z. 15, 1991, s.10.
119. Schultze D.: Termiczna analiza różnicowa. PWN, Warszawa 1974.
120. Waisman J., Phililips A.: Proc. of the Soc.Experiment. Stress Anal. v. XI,1952, s.102.
121. Oetel H., Ehrentraut B.: Hart. Tech. Mitt., v.40, 1985, s. 183.
122. Ashby M., Jones D.: Materiały inżynierskie 1, WNT, Warszawa 1995.
123. Szawłowski J., Roźniatowski K.: Mat. Konf. AMT92, Warszawa 1992.
124. Szawłowski J., Psoda M.: Inż. Mat. Nr 3, 1997, s. 100.
125. Skalski K, Wróblewski G., Piekarski R., Szawłowski J.: Prace Nauk. PW, Z.8, 1998.
126. Szawłowski J., Kamiński L., Skoczył A.: Przeg. Mech., Z.1, 1998, s. 14.
127. Szawłowski J., Kamiński L., Skoczył A.: Inż. Mat., Nr 5, 1999, s. 476.

# WPLYW NIEJEDNORODNOŚCI STRUKTURY NA WYTRZYMAŁOŚĆ I PLASTYCZNOŚĆ STALI MASZYNOWEJ PO AZOTOWANIU

## Streszczenie

W pracy zbadano możliwości modyfikacji mikrostruktury i właściwości strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej w stopach Fe-0,3Al i Fe-0,5Mo, w procesach niezależnych od procesu azotowania. Do tego celu wykorzystano procesy przesycania azotem uprzednio dostarczonym w czasie azotowania i starzenia.

Zbadano zmiany strukturalne wywołane procesami przesycania i starzenia w obszarze strefy dyfuzyjnej warstwy oraz wynikające z nich zmiany właściwości mechanicznych i wytrzymałościowych. Określono mechanizmy umocnienia odpowiadające za obserwowane zmiany właściwości mechanicznych po procesach starzenia. Stwierdzono, że w stopie Fe-0,3Al zmiany właściwości mechanicznych są efektem umocnienia roztworowego rozpuszczonym azotem i wydzieleniowego, natomiast w stopie Fe-0,5Mo tylko roztworowego. Określono również rodzaje wydzielających się w czasie starzenia faz, ich zakresy temperaturowe wydzielania i rozpuszczania oraz energie aktywacji tych procesów.

W pracy określono również wpływ warstwy azotowanej na właściwości wytrzymałościowe azotowanych stali 40HM i 33H3MF w zależności od udziału warstwy w badanych przekrojach. Krytycznym skutkiem występowania warstwy azotowanej w przekroju jest stan kruchy azotowanej stali. Wyznaczono krytyczne udziały warstw azotowanych charakteryzujące przejście w stan kruchy azotowanych stali 40HM i 33H3MF. Określono współczynniki intensywności naprężeń  $K_{Ic}$  dla warstw oraz azotowanych stali w zależności od udziału warstwy w badanych przekrojach a także wartości tego współczynnika ( $K_{Ic}$ ) dla stanu kruchego azotowanej stali 40HM i 33H3MF.

# THE INFLUENCE OF STRUCTURE NON-HOMOGENEITY ON STRENGTH AND PLASTICITY OF NITRIDED MEDIUM ALLOY STEELS

## Abstract

In the work there were investigated possibilities of microstructure modification and properties of diffusion area of nitrided layer in the Fe-0,3Al and Fe-0,5Mo alloys, both in the processes independent from nitriding. There were used processes of super saturation by the nitrogen delivered during nitriding and quench aging.

Structural changes produced by super saturation and quench aging in the diffusion area of layer were researched, together with resulted from them changes of mechanical and strength properties. Strengthening mechanisms causing observed, after quench aging, changes of mechanical properties were defined. It was found that, in the Fe-0,3Al alloy, changes of mechanical properties were the result of solid solution and precipitate hardening. While in the Fe-0,5Mo alloy, changes were only the effect of solid solution hardening. Additionally types of precipitation phases during the quench aging, its temperature ranges of precipitation and solution, together with activation energy of the processes, were defined.

In the work there was also determined the influence of the nitriding layer on strength of the nitrided 40HM and 33H3MF steels, depending on the participation of layer in the sample section. The critical effect of presence of nitrided layer in the section is brittle state of nitrided steel. The critical volume of nitrided layers characterizing the transition of the nitrided 40HM and 33H3MF steels into brittle state were defined. There were determined of the stress intensity coefficient ( $K_{IC}$ ) for layers and nitrided steels dependently on the participation layer in the samples sections and the coefficient value ( $K_{IC}$ ) for the brittle state of 40HM and 33H3MF steels.



**Wydawnictwo Politechniki Śląskiej**  
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice  
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

**Sprzedaz i Marketing**  
tel. (032) 237-18-48  
[wydawnictwo\\_mark@polsl.pl](mailto:wydawnictwo_mark@polsl.pl)

Nakład 100+50, Ark. wyd. 8,5. Ark. druk.6,375.

Fotokopie, druk i oprawę wykonano w UKiP *J&D Gębka*,  
Gliwice, ul. Pszczyńska 44, tel. 231-87-09