

Zdzisław HAŚ, Piotr KULA

Politechnika Łódzka

Instytut Materiałoznawstwa

i Technologii Metali

O MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA TECHNOLOGII AZOTONASIARCZANIA GAZOWEGO DO OBRÓBKI STALI NIERDZEWNYCH I ŻAROODPORNYCH

Streszczenie. Przeprowadzono badania nad możliwością zastosowania technologii azotonasiarczania gazowego w mieszaninie częściowo zdysocjowanego amoniaku i par siarki do obróbki wybranych gatunków stali nierdzewnych i żaroodpornych. Stwierdzono, że dodatek par siarki do atmosfery obróbowej skutecznie depasywuje powierzchnię stali wysokochromowych, umożliwiając przebieg procesów dyfuzyjnych.

W wyniku azotonasiarczania gazowego stali nierdzewnych i żaroodpornych powstają warstwy dyfuzyjne o wysokiej twardości, zawierające w strefie zewnętrznej wytrącenia siarczku żelaza. Taka budowa warstw powierzchniowych powinna zabezpieczyć współpracujące elementy maszyn i urządzeń przed zacieranem i zużyciem.

WPROWADZENIE

Elementy maszyn lub urządzeń wykonanych z wysokochromowych stali nierdzewnych typu H13 oraz żaroodpornych stali zaworowych pracują w szczególnie trudnych warunkach, jak np.:

- 1) wysoka temperatura;
- 2) aktywne czynniki korodujące;
- 3) utrudnione warunki smarowania, wskutek czego występuje tarcie suche.

Jakkolwiek żarotrwałość i żarowytrzymałość omawianych stali osiąga się poprzez odpowiedni ich skład chemiczny i optymalizację obróbki cieplnej, to jednak zapewnienie niezawodnej pracy elementów w warunkach tarcia suchego w wysokich temperaturach wymaga zastosowania technologii obróbki cieplno-chemicznej, zabezpieczających współpracujące powierzchnie przed zużyciem i zacieranem.

Próby zastosowania obróbek cieplno-chemicznych w atmosferach gazowych napotykały na znaczne trudności z uwagi na stabilność i nieprzenikliwość dyfuzyjną pasywnych warstw tlenkowych, tworzących się w trakcie procesów obróbowych na omawianych stalach [1,2].

W tymczasowe badania nad możliwością zastosowania niektórych obróbek cieplno-chemicznych miały charakter raczej poznawczy, a procesy np. azoto-

wania były prowadzone w wyidealizowanych warunkach (spektralnie czyste gazy, wyżarzanie w próżni, depasycacja powierzchni za pomocą halogenków amonu lub CCl_4 , piece laboratoryjne itd. [3-6]). Zaiistniała zatem potrzeba opracowania na skalę przemysłową technologii obróbki cieplno-chemicznej, która w zastosowaniu do stali nierdzewnych i żaroodpornych umożliwiałyby otrzymanie warstw dyfuzyjnych o wysokiej twardości oraz o odpowiedniej budowie strukturalnej - zabezpieczającej współpracujące elementy maszyn i urządzeń przed zużyciem i zacieraniem.

PASYWNOŚĆ CHEMICZNA STALI CHROMOWYCH W PROCESIE AZOTOWANIA

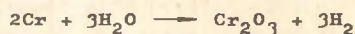
Skład chemiczny zgorzelin tworzących się na stalach chromowych, a co za tym idzie, ich własności ochronne zależą w decydującym stopniu od składu stopu i temperatury utleniania. Można wyróżnić dwa rodzaje warstw, różniące się zasadniczo swymi własnościami ochronnymi [10]:

- warstwy heterofazowe, zawierające spinel chromowo-żelazowy $\text{Fe}(\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ oraz tlenki żelaza;
- warstwy jednofazowe zbudowane z tlenku chromu lub roztworu stałego Cr_2O_3 - Fe_2O_3 .

Z dwóch wymienionych wyżej warstwek ostatnia posiada doskonale własności ochronne dzięki bardzo małemu zdefektowaniu sieci krystalicznej Cr_2O_3 , umożliwiającemu odrzduzoną dyfuzję atomów podłoża metalicznego. W praktyce przyjmuje się, że ochronna warstewka Cr_2O_3 powstaje w stalach chromowych, zawierających 13 - 20% Cr między innymi w zakresie temperatur właściwych procesom azotowania i nawęglania.

Wytworzenie warstewki ochronnej na powierzchni stali wysokochromowych może nastąpić bądź w okresie poprzedzającym azotowanie, bądź też w trakcie samego procesu azotowania na skutek zawilgocenia amoniaku, albowiem dla wytworzenia tlenku chromu Cr_2O_3 potrzebne są jedynie śladowe zawartości pary wodnej w atmosferze azotującej.

Stała równowagi reakcji utleniania:



$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ wynosi w temperaturze 873,15 K (600°C) ok. 10^{-7} [10]

W atmosferze suchego amoniaku warstewka Cr_2O_3 nie ulega redukcji wodorem pochodzącym z reakcji NH_3 [1] jak również w wyniku długotrwałego działania na nią suchego wodoru [11]. W miejscach, gdzie przylega ona szczelnie do rdzenia metalicznego azotowanie materiału przebiega wyłącznie poprzez mikro- i makroskopowe defekty warstwy, umożliwiające bezpośrednie zetknięcie się fazy metalicznej z atmosferą obróbką [12]. Prowadzi to do

powstawania nieciągłości warstwy azotowej lub wręcz do azotowania "wysopowego" (wzercowego).

W dotychczas opublikowanych pracach można znaleźć informacje o stosowaniu specjalnego depasywatora - czterochlorku węgla CCl_4 [6] - do atmosfer azotujących w celu rozłożenia pasywnej warstewki tlenkowej. W nowszych pracach pojawiają się informacje o stosowaniu w tym celu chlorowodoru lub innych związków halogenów z wodorem jak np. H_2F , HBr , HJ [5].

Jakkolwiek stosowanie wymienionych powyżej depasywatorów ułatwia zajęcie dyfuzji azotu wgłąb obrabianego materiału, to stanowi jednak istotną wadę - dużą toksyczność dodawanych związków.

AZOTONASIARCZANIE GAZOWE JAKO PROCES OBRÓBKII CIEPLNO-CHEMICZNEJ

Dyfuzyjne wprowadzenie azotu i siarki do warstw wierzchnich uzyskiwanych na drodze obróbki cieplno-chemicznej w celu zabezpieczenia współpracujących powierzchni przed zacieraniem i zużyciem jest zagadnieniem, którego "narodziny" datuje się w latach pięćdziesiątych naszego stulecia. Od tego czasu opatentowano kilkanaście technologii cyjanonasiarczania lub siarkoazotowania stali, z których jedynie obróbka "SULFINUZ" (typu cyjanonasiarczania) znalazła szerokie zastosowanie przemysłowe.

Wszelkie obróbki w cyjanokach posiadają istotną wadę, a mianowicie prowadzone są w silnie toksycznych kąpielach. Z kolei podejmowane próby gazowego azotowania stali z jednoczesnym nasiarczaniem w atmosferze $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ [12] nie dały oczekiwanych wyników, albowiem wytwarzanie siarkowodoru odbywa się w szklanym aparacie Kippa, co następcza znacznych trudności przy zastosowaniach na szerszą skalę. Ponadto siarkowódór jest również gazem silnie toksycznym.

Oprócz technologii mających na celu jednoczesne wprowadzanie azotu i siarki do warstw wierzchnich elementów maszyn i narzędzi podejmowano również próby "czystego nasiarczania". Ma ono na celu ułatwienie docierania lub zapobieżenie zatarciu w pierwszym, trudnym okresie współpracy elementów maszyn i narzędzi. Przykładem tego typu procesu jest niskotemperaturowe, elektrolityczne nasiarczanie w stopionych solach, opracowane w Instytucie Inżynierii Materiałowej w Katowicach i wdrożone w FOC PONAR - Zawiercie [13].

W czerwcu 1971 r. w Instytucie Materiałoznawstwa i Technologii Metali Politechniki Łódzkiej opracowano i opatentowano oryginalną metodę azotonasiarczania gazowego w mieszaninie amoniaku i par siarki [7], która pozwala w pełni zastąpić toksyczny proces cyjanonasiarczania kąpielowego.

Otrzymane w wyniku azotonasiarczania gazowego warstwy dyfuzyjne składają się z zewnętrznej podwarstwy zbudowanej na bazie azotku żelaza Fe_2N , fa-
zy 6 z wbudowanymi w nią siarczkami żelaza Fe_{1-x}S , pod którą znajduje się podwarstwa wewnętrzna, nazywana często strefą dyfuzyjną. Twardość warstw azotonasiarczanych waha się od 400HV do 1300HV, a grubość strefy związków

z siarczkami żelaza wynosi od kilku do około 100 μm , w zależności od obrabianego materiału i parametrów prowadzenia procesu [8].

Obecność siarczku żelaza na znacznej głębokości strefy związków zapewnia obrobionym elementom długotrwałą odporność na zużycie i zacieranie oraz zmniejszenie współczynnika tarcia [9]. Z badań porównawczych nad współczynnikiem (siłą) tarcia oraz odpornością na zacieranie niskowęglowej stali 10, obrobionej cieplno-chemicznie różnymi sposobami, wynika, że próbki obrabiane metodą azotonasiarozania gazowego charakteryzują się najniższym współczynnikiem tarcia i najwyższą odpornością na zacieranie (rys. 1) [9].

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można było wnioskować, że atmosfera azotonasiarozająca, złożona z częściowo zdysocjowanego amoniaku i par siarki, skutecznie przeciwdziałając pasywności stali wysokochromowych, pozwoli na utworzenie warstw odpornych na zacieranie i zużycie.

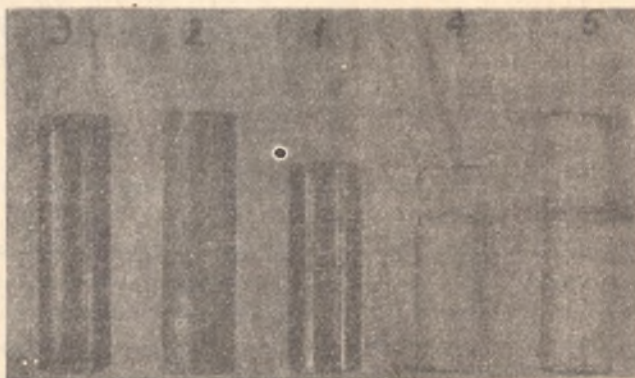
DEPASYWUJĄCE DZIAŁANIE ATMOSFERY AZOTONASIARCZAJACEJ

Analizę wpływu stężenia par siarki w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku na depasywację powierzchni stali 1H13 przeprowadzono w następujący sposób:

Wykonano trzy warianty obróbki cieplno-chemicznej:

- azotowanie w atmosferze częściowo zdysocjowanego amoniaku technicznego;
- azotonasiarozanie w atmosferze częściowo zdysocjowanego NH_3 z niską zawartością par siarki w atmosferze obróbozej (temperatura parowania siarki 190°C);
- azotonasiarozanie przy wysokim stężeniu par siarki w atmosferze obróbozej (temperatura parowania siarki 250°C).

Parametry obróbki cieplnej i cieplno-chemicznej oraz informacje o stanie powierzchni badanych próbek zestawiono w tabeli 1.



Rys. 6. Wygląd zewnętrzny próbek poddanych azotowaniu oraz azotonasiarozaniu przy dwóch różnych potencjalach nasiarozających atmosfery. Powiększenie x 2,5. Numery próbek wg tabeli nr 1

Różnice pomiędzy próbkami azotowanymi i azotonasiarczanymi przy różnej zawartości par siarki w atmosferze obróbozej są widoczne już przy obserwacji ich wyglądu zewnętrznego, co przedstawia rys. 6.

Tabela 1

Parametry obróbki próbek zastosowanych w doświadczeniu nad depasywującym działaniem atmosfery azotonasiarczającej

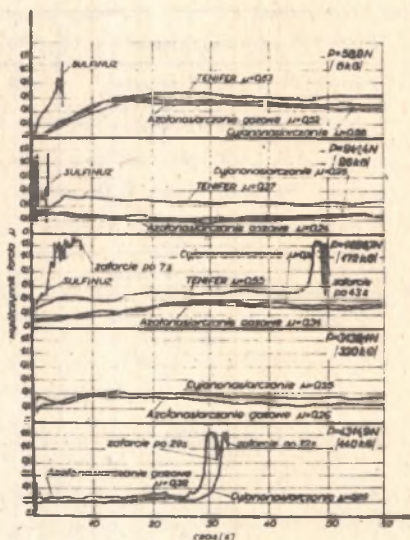
Numer próbki	Wstępna obróbka cieplna	Twardość HV	Przygotowanie powierzchni	Parametry obróbki cieplno-chemicznej			
				temp. procesu °C	temp. siarki °C	czas godz	stopień dysocjacji NH ₃ %
1	hartowanie z 1050 °C w oleju i odpuszczanie w 650°C przez 3 godz.	190-210	szlifowanie	570	-	3	50-70
2	jw.	190-210	szlifowanie	570	190	3	50-70
3	jw.	190-210	szlifowanie i pasywacja w roztworze 150 cm ³ NHO ₃ + +850 cm ³ H ₂ O w czasie 20 godz.	570	190	3	50-70
4	jw.	190-210	szlifowanie	570	250	3	50-70
5	jw.	190-210	szlifowanie i pasywacja 50 cm ³ HNO ₃ + 850 cm ³ H ₂ O w czasie 20 godz.	570	250	3	50-70

Próbka nr 1 - azotowana - pokryta została w wyniku zawilgocenia amoniaku ciemnoniebieską warstwą tlenkową i posiada połysk metaliczny. Na szlifie metalograficznym nie stwierdzono jakichkolwiek śladów warstwy dyfuzyjnej. Z kolei próbka nr 3 - spasywowana i następnie azotonasiarczana przy niskim stężeniu par siarki w atmosferze obróbozej - zmieniła nieznacznie barwę, jednak zachowała nadal połysk. Gdzieś na jej powierzchni można zauważyć niewielkie szare plamki, które odpowiadają "wzrocom" warstwy dyfuzyjnej, zaobserwowanym na szlifie metalograficznym. Próbka nr 2 - azotonasiarczana w tych samych warunkach, lecz bez uprzedniej pasywacji (szlifowana) - przybrała szarą barwę, posiada jednak nieznaczny połysk metaliczny. Warstwa dyfuzyjna jest nieciągła i nierównomierna. Dopiero obie próbki poddane azotonasiarczeniu przy wysokim stężeniu par siarki zarówno

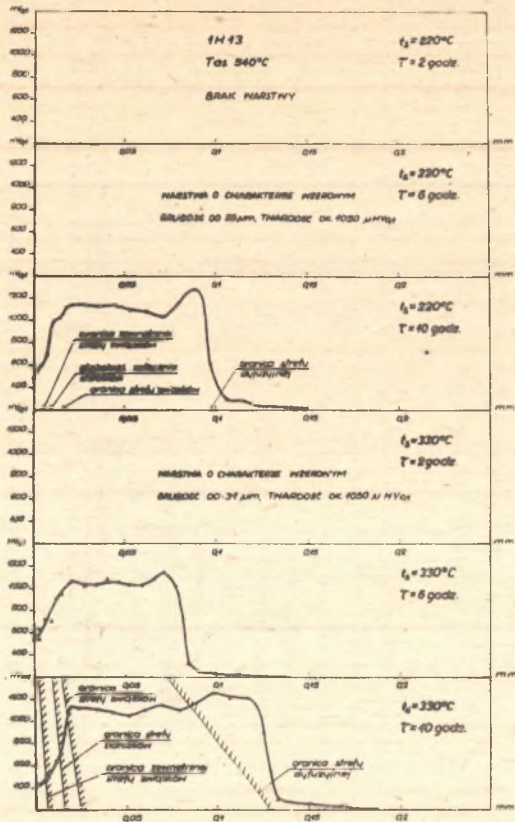
pasywowana nr 5 jak i szlifowana nr 4 są matowe i posiadają jasnoszarą barwę, charakterystyczną dla wyników obróbki azotonasiarczenia gazowego, przy czym warstwa na próbce nr 4 jest znacznie grubsza niż na próbce nr 5.

Przeprowadzone doświadczenie jednoznacznie wykazało, że dodatek par siarki do atmosfery częściowo zdysocjowanego amoniaku umożliwia redukcję pasywnej warstewki tlenku chromu, co ułatwia zajście procesów tworzenia warstw dyfuzyjnych.

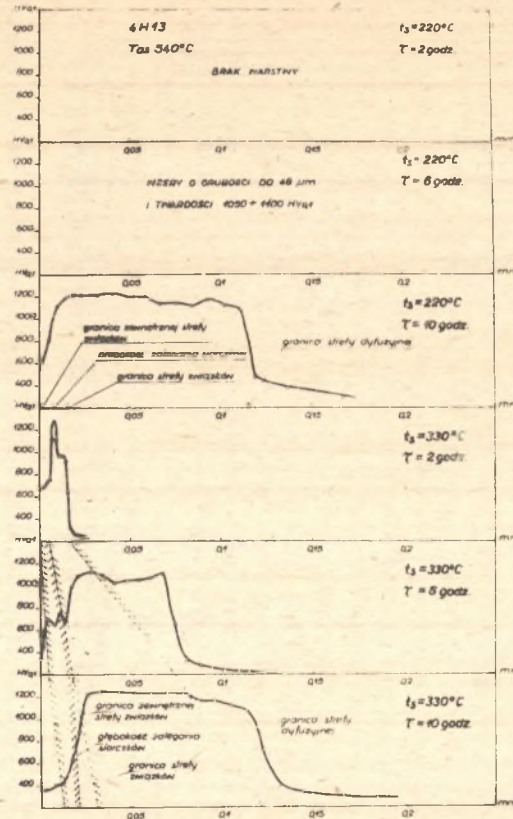
Po wstępnym rozpoznaniu możliwości przeprowadzenia procesu azotonasiarczenia gazowego na stali 1 H13 za pomocą opisanego powyżej doświadczenia przeprowadzono badania dotyczące budowy warstw dyfuzyjnych oraz rozkładu w nich mikrotworzości. Badania rozszerzono na dalsze gatunki stali (4H13 i H10S2M) oraz zastosowano różne warianty parametrów procesu. Wybrane zestawienia rozkładów mikrotworzości oraz głębokości stref w warstwach przedstawiono na rysunkach 2-5.



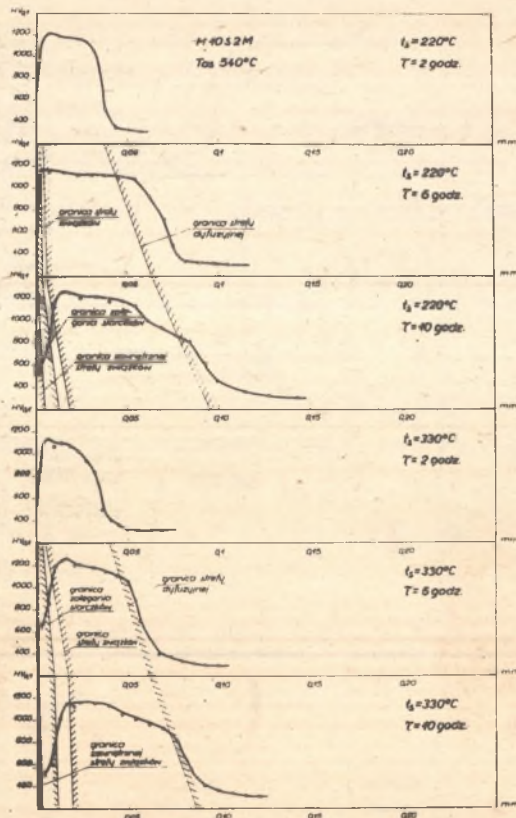
Rys. 1. Współczynnik tarcia w funkcji czasu badania tarcia dla próbek ze stali 10, obrabianych wg technologii "SULFINUZ" "TENIFER", cyjanowania i azotonasiarczenia. Badania przeprowadzono na aparacie czterokulowym przy zastosowaniu przeciwpróbek ze stali H15 (9)



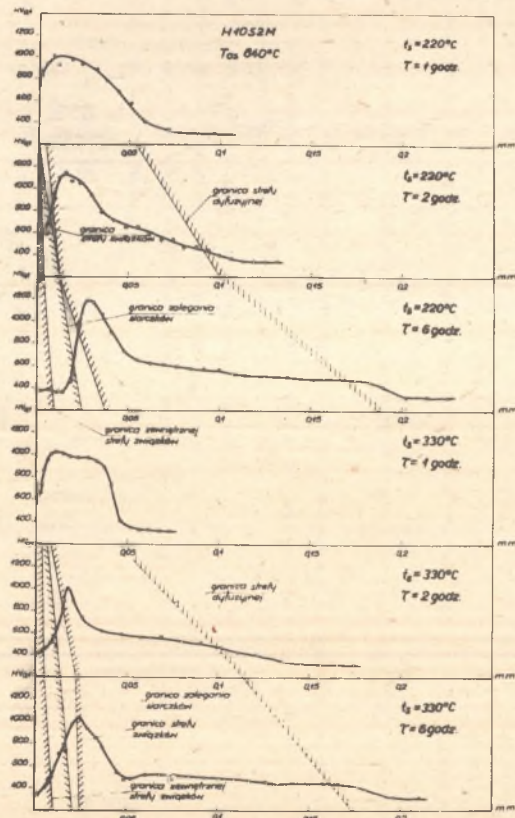
Rys. 2. Zestawienie mikrotwardości i głębokości stref w warstwach azotonasiarowanych, uzyskanych na stali 1H13 w temperaturze procesu 540°C



Rys. 3. Zestawienie mikrotwardości i głębokości stref w warstwach azotonasiarowanych na stali 4H13 w temperaturze procesu 540°C



Rys. 4. Zestawienie mikrotwardości i głębokości stref w warstwach dyfuzyjnych uzyskanych na stali H10S2M w temperaturze procesu 540°C



Rys. 5. Zestawienie mikrotwardości i głębokości stref w warstwach dyfuzyjnych uzyskanych na stali H10S2M w temperaturze procesu 640°C

Zaobserwowano, że wpływ zawartości siarki w atmosferze obróbozej na depastywację powierzchni uwidacznia się szczególnie wyraźnie w najniższej, badanej temperaturze procesu - 540°C , przy czym największą pasywnością powierzchni w stosunku do atmosfery azotonasiarcozającej charakteryzuje się stal 1H13 (rys. 2). Nieco mniejszą pasywność powierzchni wykazuje stal 4H13 (rys. 3), natomiast stal zaworowa H10S2M łatwo poddaje się procesowi azotonasiarcozania i nawet przy krótkim czasie trwania procesu (2 godz.) i niskim potencjale nasiarcozającym atmosfery (temperatura parowania siarki 200°C) otrzymano ciągłą i równomierną warstwę dyfuzyjną.

W wyższych temperaturach procesu, np. 590°C i 640°C uzyskano ciągle i dobrze wykształcone warstwy dyfuzyjne przy wszystkich zastosowanych parametrach procesu. Fakt ten można powiązać ze stopniową utratą własności ochronnych zgorzeliny tlenkowej na stalach chromowych wraz ze wzrostem temperatury azotonasiarcozania.

BUDOWA I MIKROTWARDOŚĆ WARSTW AZOTONASIARCZANYCH

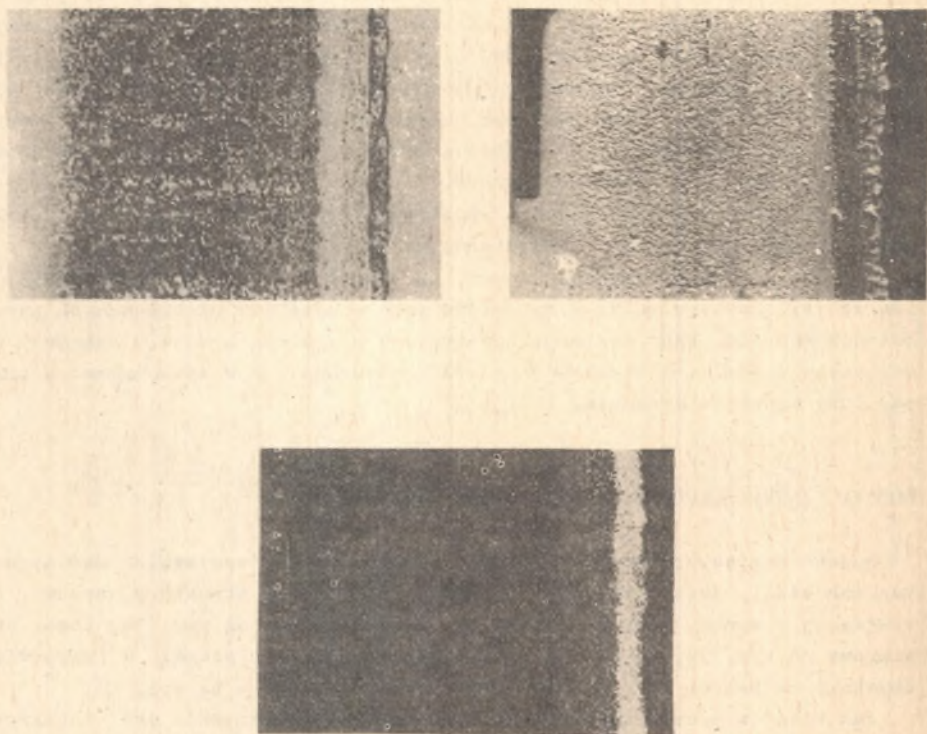
Budowa warstw azotonasiarcozanych, otrzymanych na wszystkich badanych gatunkach stali, jest w zasadzie podobna. Przykładową strukturę warstwy, otrzymanej w wyniku azotonasiarcozania, przedstawiono na rys. 7a, obraz skaningowy na rys. 7b, natomiast rozkład powierzchniowy siarki w warstwie, uzyskany za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego - na rys. 7c.

Jak widać z przedstawionych mikrofotografii, w warstwie azotonasiarcozanej kolejno od powierzchni występują następujące strefy:

- 1) "zewnętrzna strefa związków" - gruboziarnista, porowata warstwa siarozków,
- 2) strefa związków z wtrąceniem siarozków,
- 3) strefa związków wolna od wtrąceń siarozkowych,
- 4) strefa dyfuzyjna.

Rozkład mikrotwardości w warstwach azotonasiarcozanych zależy od gatunku obrabianej stali i parametrów procesu (rys. 2-5) w temperaturze procesu 540°C na wszystkich badanych gatunkach stali uzyskano warstwy o najwyższej twardości (do $1250 \text{HV}_{0.1}$), przy czym obszar wysokiej twardości, rozpoczynający się w strefie związków wolnej od wtrąceń siarozkowych, rozciąga się na całej głębokości strefy dyfuzyjnej. W przypadku stali 1H13 (rysunek 2) w końcowej części strefy dyfuzyjnej występuje pik podwyższonej twardości, a przejście twardości warstwy do twardości podłoża jest bardzo ostre. Najbardziej łagodne przejście twardości warstwy do twardości rdzenia ma miejsce w przypadku stali H10S2M (rys. 4).

W wyższych temperaturach (np. 640°C) otrzymuje się grubsze warstwy dyfuzyjne, ale znacznie niższej wartości. Wysoka twardość (około $1000 \text{HV}_{0.1}$) występuje jedynie w postaci pików w pobliżu granicy strefy związków ze strefą dyfuzyjną (rys. 5).



Rys. 7. Budowa warstwy azotonasiarozanej na stali H10S2M: a) fotografia mikroskopowa, b) obraz skaningowy, c) powierzchniowy rozkład siarki uzyskany na MAR. Powiększenie $\times 400$. Trawiono 4% roztworem HNO_3 w alkoholu.

Dobierając zatem odpowiednie parametry procesu dla danego gatunku stali, można uzyskać planowy rozkład mikrotwardości oraz grubość warstwy azotonasiarozanej, a także (w pewnych granicach) odpowiednią głębokość zalegania siarczków w strefie związków.

WNIOSKI

1. Stale 1H13, 4H13 i H10S2M można poddawać procesowi azotonasiarozania gazowego w atmosferze amoniaku i par siarki.
2. Dodatek par siarki do częściowo zdysocjowanego amoniaku silnie depasywuje powierzchnię stali wysokochromowych w trakcie procesu, przez co ułatwia dyfuzję azotu w głąb obrabianych elementów.
3. W wyniku przeprowadzenia procesu azotonasiarozania gazowego na stalach 1H13, 4H13 i H10S2M otrzymano dobrze wykształcone warstwy dyfuzyjne o wysokiej twardości, które posiadają w strefach przypowierzchniowych wtrą-

oena siarozku żelaza. Taką budowa warstw powierzchniowych powinna zabezpieczać współpracujące elementy maszyn i urządzeń przed zacieraniem i zużyciem.

LITERATURA

- [1] Pfeffer H., Thomas H. - "Zunderfeste Legierungen". Springer. Berlin 1963, s. 303.
- [2] Pachowski M. - Prace Instytutu Mechaniki Precyzyjnej. 1971, s. 10.
- [3] Jaohnina W.D.: Mieszocerinowa - Metalłowiedienije i termiozeskaja obrabotka metalłow. 1974 nr 3, s. 34.
- [4] Dubowienko I.F., Gromow G.A. - Metalłowiedienije i tiermiozeskaja obrabotka metalłow. 1971, nr 2, s. 22.
- [5] Dworcin M.D., Jaohnina W.D. - Chimiozeskoje i nieftianoje maszynostrojenie. 1966 nr 2, s. 13.
- [6] Jaohnina W.D., Turkowskaja E.P. - Metalłowiedienije i tiermiozeskaja obrabotka metalłow, 1971, nr 2, s. 26.
- [7] Haś Z., Gramsz J., Jarosz W. - Patent PRL P160 079 19.06.1971.
- [8] Haś Z., Gramsz J., Jarosz W. - Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej "Mechanika" z. 43, 1975, s. 11.
- [9] Haś Z., Gramsz J., Jarosz W. - 2 Europaischer Tribologie-Kongress. Düsseldorf 1977. Kurzfassungen der Berichte, Band II/III s. 29/1.
- [10] Mroweó S., Werber T. - Korozja gazowa metalów. Wyd. "Śląsk", Katowice 1975.
- [11] Armbruster M.H. - J.Am.Chem.Soc. 65 1943, s. 1043.
- [12] Haś Z. - Zeszyty Naukowe PL, Mechanika z. 12, 1964, s. 89.
- [13] Gierek A., Kowalski A., Bińczyk F., Gawkowski Z. - Mechanik nr 7, 1976, s. 343.

ОБ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ГАЗООБРАЗНОГО СУЛЬФОАЗОТИРОВАНИЯ
К ОБРАБОТКЕ НЕРЖАВЕЮЩИХ И ЖАРОУСТОЙЧИВЫХ СТАЛЕЙ

Р е з ю м е

Исследовано возможность применения технологии газообразного сульфазотирования в смеси частично диссоциированного аммиака и пара серы к обработке некоторых сортов нержавеющей и жароустойчивых сталей. Удостоверено, что добавка пара серы к рабочей атмосфере эффективно депассивирует поверхность высокохромистых сталей, делая возможными диффузионные процессы.

Вследствие газообразного сульфазотирования нержавеющей и жароустойчивых сталей получается очень твердые, диффузионные слои, содержащие в поверхностной зоне включения сульфида железа. Такое строение поверхностных слоев должно обеспечить сотрудничающие элементы машин и оборудования против износа и заглаживания.

ABOUT THE DETERMINE THE APPLICATION OF GAS SULFONITRIDING
TECHNOLOGY TO CHEMICAL HEAT TREATMENT OF STAINLESS
AND HEAT-PROOF STEELS

S u m m a r y

Experiments were carried out to determine the application of gas sulfonitriding technology based on employing a mixture of partly dissociated ammonia gas and sulphur vapours to chemical heat treatment of selected types of stainless and heat-proof steels. It was found out that sulphur vapour addition to the working atmosphere satisfactorily depassivates the high chromium steel surfaces, allowing the diffusion to take place.

The diffusion layers which occur as a result of gas sulfonitriding of stainless and heat-proof steels are of a high hardness and have in their external zones ferrous sulphide inclusions. Such a structure of the surface layers should sufficiently protect machine and equipment parts operating under friction condition from wear and seizure.