

Tytuł projektu:

**Innowacyjne warstwy azotowane nowej generacji o podwyższonej odporności korozyjnej wytwarzane na elementach maszyn**Umowa nr: **TANGO1/268920/NCBR/15**Akronim: **NITROCOR**Planowany okres realizacji projektu: **01.06.2015-31.05.2018**Wartość projektu: **850 000 zł**Wartość dofinansowania: **750 000 zł**

## Opis projektu

Celem projektu jest wytworzenie innowacyjnych warstw azotowanych z ograniczoną przypowierzchniową warstwą azotków żelaza odpornych na korozję i zużycie przez tarcie na elementach maszyn wykonanych ze stali węglowych i stopowych. Warstwy takie powinny charakteryzować się szczelną przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o monofazowym składzie azotku  $Fe_4N$  ( $\gamma'$ ) lub mieszaniny fazy  $Fe_4N$  z niewielką domieszką fazy  $Fe_{2-3}N$  ( $\epsilon$ ). Możliwość wytworzenia struktur warstw azotowanych o dobrej odporności korozyjnej wskazano w projekcie bazowym (opis poniżej). W celu dopracowania technologii pod konkretne zastosowania przemysłowe uwaga zwrócona będzie także na zmiany parametrów chropowatości powierzchni oraz wyeliminowanie przyrostu chropowatości po procesie azotowania.

W zależności od fazy projektu będą stosowane różne metodyki badań. W fazie koncepcyjnej zostanie opracowana strategia możliwości wdrożeń wyników projektu w przedsiębiorstwach. Potrzebne na tym etapie informacje uzyska się za pomocą takich narzędzi jak: wywiad bezpośredni z przedsiębiorstwami, które stosują w Polsce azotowanie gazowe we własnej produkcji, ustalenie możliwości wykorzystania wyników projektów w produkcji w przedsiębiorstwach zajmujących się wytwarzaniem części maszyn i narzędzi.

W fazie badawczo-rozwojowej, po wytypowaniu podmiotów zainteresowanych wynikami projektu i wdrożeniem, zostaną przeprowadzone:

- procesy regulowanego azotowania gazowego próbek i wybranych części maszyn w piecu Nx609 w IMP oraz w piecach przedsiębiorców w celu sprawdzenia parametrów procesów,
- badania odporności na korozję metodami elektrochemicznymi i w komorach solnych w IMP na próbkach i częściach maszyn,

**Projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia  
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju i Narodowego Centrum Nauki „TANGO”**

- badania odporności na zużycie przez tarcie na próbkach,
- badania metalograficzne (przy użyciu mikroskopów optycznych i elektronowych SEM i AFM), rentgenostrukturalne, GDOES oraz pomiary twardości powierzchni i rozkłady twardości,
- badania chropowatości powierzchni,
- testowe badania eksploatacyjne w wybranych przedsiębiorstwach.

### **Opis projektu bazowego**

Badania prowadzone w ramach pracy zmierzały w kierunku modyfikacji i optymalizacji procesów regulowanego azotowania gazowego pod kątem wytwarzania na stalach węglowych C10 i C45 warstw azotowanych nowej generacji. Warstwy te będą miały ściśle założoną strukturę i morfologię przypowierzchniową warstwy azotków żelaza, najkorzystniejszą z punktu widzenia narażeń korozyjnych.

Celem naukowym pracy było określenie roli potencjału azotowego podczas etapu nagrzewania w tworzeniu się warstw azotków na stalach węglowych w procesie regulowanego azotowania gazowego. Celem praktycznym było wskazanie kierunków modyfikacji technologii antykorozyjnego azotowania gazowego stali węglowych pod kątem optymalizowania ich odporności na korozję.

Zakres pracy obejmował badania:

- wpływu składu atmosfery wlotowej na kształtowanie się potencjału azotowego atmosfery azotującej w procesach azotowania gazowego obejmujące kształtowanie się potencjału azotowego w okresie nagrzewania i w temperaturze procesu,
- kinetyki wzrostu warstw azotowanych i ich składu fazowego w zależności od wartości potencjału azotowego,
- właściwości antykorozyjne wytworzonych warstw azotowanych określone metodami elektrochemicznymi i w komorze solnej.

Celem podjętych badań było uzyskanie odpowiedzi na następujące pytania:

- Czy jest możliwe kształtowanie wartości potencjału azotowego w całym procesie, łącznie z okresem nagrzewania wsadu do temperatury procesu w taki sposób, aby zmiany wartości potencjału azotowego były zbliżone do wartości potencjału granicznego między obszarami faz  $Fe_4N$  ( $\gamma'$ ) i  $Fe_{2-3}N$  ( $\epsilon$ ) układu Lehrera?
- Czy jest możliwe wytworzenie już w okresie nagrzewania przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza zbudowanej tylko z fazy  $\gamma'$ ?
- W jaki sposób można uzyskać na stalach C10 i C45 szczelną przypowierzchniową warstwę azotków żelaza o strukturze fazy  $\gamma'$ ?

**Projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia  
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju i Narodowego Centrum Nauki „TANGO”**

- Czy przypowierzchniowa warstwa azotków żelaza o strukturze fazy  $\gamma'$  lub fazy  $\gamma'$  z niewielką ilością fazy  $\varepsilon$  uzyskana na stali C10 i C45 ma lepszą odporność korozyjną niż tradycyjne warstwy azotowane wytwarzane bez regulowania struktury przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza?

Aby uzyskać odpowiedzi na powyższe pytania przeprowadzono badania trzech wariantów regulowanego azotowania z zastosowaniem:

- jednoskładnikowej atmosfery wlotowej amoniaku w okresie nagrzewania i w temperaturze procesu (wariant I),
- jednoskładnikowej atmosfery wlotowej amoniaku podczas nagrzewania i dwuskładnikowej atmosfery wlotowej amoniaku ze zdysocjowanym amoniakiem w temperaturze procesu (wariant II),
- dwuskładnikowej atmosfery wlotowej amoniaku ze zdysocjowanym amoniakiem podczas nagrzewania i w temperaturze procesu (wariant III).

Na podstawie wyników badań procesów według wariantu I można stwierdzić, że konsekwencją stosowania jednoskładnikowej atmosfery wlotowej amoniaku w całym procesie, łącznie z nagrzewaniem, jest uzyskiwanie wartości potencjałów azotowych wyższych od wartości potencjałów granicznych  $N_{pe/\gamma'}$ . W tych warunkach uzyskanie monofazowych warstw o strukturze fazy  $\gamma'$  nie jest więc łatwe, co potwierdziły badania metalograficzne i rentgenowska analiza fazowa.

Wyniki badań kształtowania się wartości potencjału azotowego podczas procesów stopniowych, bez regulacji potencjału w okresie nagrzewania i początku procesu (wariant II) wskazują, że potencjał azotowy w okresie nagrzewania osiąga wysokie wartości (z obszaru trwałości fazy  $\varepsilon$  wg układu Lehrera). Natomiast na dalszych etapach procesu, które realizowano w atmosferze amoniaku ze zdysocjowanym amoniakiem, uzyskiwano potencjały azotowe poniżej wartości granicznych  $N_{pe/\gamma'}$ , tj. z obszaru trwałości fazy  $\gamma'$  w danej temperaturze. W konsekwencji, realizując proces azotowania z wykorzystaniem atmosfery dwuskładnikowej ze zdysocjowanym amoniakiem, można było uzyskać warstwy azotowane z przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o strukturze  $\varepsilon+\gamma'$  lub  $\gamma'$ . Należy jednak podkreślić, że faza  $\gamma'$  w tak uzyskanej warstwie azotków tworzyła się w wyniku przemiany fazowej fazy  $\varepsilon$ , która z kolei powstała podczas nagrzewania i w początkowym stopniu procesu realizowanym z wykorzystaniem jednoskładnikowej atmosfery amoniaku. W otrzymanej przy tym warstwie o strukturze  $\gamma'$  mogła występować strefa porowata przy powierzchni.

Z przeprowadzonych badań kształtowania się wartości potencjału azotowego atmosfer azotujących wynika, że aby od samego początku procesu wytwarzać warstwy azotowane z przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o składzie fazowym  $\gamma'$  lub  $\gamma'$  z niewielkim udziałem objętościowym fazy  $\varepsilon$  należy kontrolować i regulować wartość potencjału azotowego także podczas nagrzewania wsadu do temperatury procesu (wariant III). Wartości potencjału azotowego w całym procesie azotowania nie powinny przekraczać wartości granicznego potencjału  $N_{pe/\gamma'}$ , ale nie mogą być również zbyt niskie, gdyż powoduje to znaczne spowolnienie tworzenia się przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza.

Projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia  
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju i Narodowego Centrum Nauki „TANGO”

Aby tego uniknąć, opracowano matematyczny model zmiany wartości potencjału azotowego podczas nagrzewania wsadu, który umożliwi ograniczenie spowolnienia tworzenia się warstwy azotków, i przeprowadzono szereg procesów w celu zweryfikowania tego modelu.

Wyniki badań kształtowania się wartości potencjału azotowego w procesach z regulacją potencjału w okresie nagrzewania wsadu i w temperaturze procesu z wykorzystaniem dwuskładnikowej atmosfery amoniaku ze zdysocjowanym amoniakiem wykazały, że takie rozwiązanie umożliwia dokładną regulację potencjału azotowego atmosfery poniżej wartości granicznych potencjałów  $Np\epsilon/\gamma'$ , szczególnie podczas nagrzewania wsadów. W konsekwencji, realizując proces azotowania z wykorzystaniem atmosfery dwuskładnikowej ze zdysocjowanym amoniakiem, można uzyskać warstwy azotowane z przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o strukturze fazy  $\gamma'$  bez strefy porowatej.

Efektom prowadzenia procesów azotowania według podanych trzech wariantów jest uzyskiwanie różnych struktur przypowierzchniowych warstw azotków żelaza w warstwach azotowanych na stali C10 i C45.

Przypowierzchniowe warstwy azotków żelaza wytworzone według wariantu I mają strukturę  $\epsilon+\gamma'$  z dominacją fazy  $\epsilon$  przy powierzchni warstwy azotków. Udział fazy  $\epsilon$  w warstwach azotków żelaza rośnie wraz ze wzrostem natężenia przepływu atmosfery wlotowej i długością trwania procesu azotowania. Ten rodzaj warstw, podobnie jak poprzednio, zakwalifikowano jako warstwy o strukturze fazy  $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ , która ma rozbudowaną strefę porowatą.

Przypowierzchniowe warstwy azotków żelaza wytworzone w procesach azotowania według wariantu II mają z kolei strukturę  $\epsilon+\gamma'$  lub  $\gamma'$ . Można więc uzyskać strukturę monofazową  $\gamma'$ , ale przez przemianę fazową fazy  $\epsilon$  porowatej przy powierzchni, co może stać się przyczyną porowatości przy powierzchni warstwy azotków  $\gamma'$ .

Ogólnie warstwy azotków żelaza wytworzone w procesach azotowania według wariantu III mają strukturę fazy  $\gamma'$  z ograniczoną lub całkowicie wyeliminowaną strefą porowatą. Jest to więc najlepszy wariant wytworzenia szczelnych przypowierzchniowych warstw azotków żelaza o monofazowej strukturze  $\gamma'$ .

Wyniki badań elektrochemicznych odporności korozyjnej warstw azotowanych wytwarzanych według wariantu II, tj. w jednoskładnikowej atmosferze amoniaku podczas nagrzewania i w dwuskładnikowej atmosferze ze zdysocjowanym amoniakiem, nie wykazują odpowiednio dobrej odporności korozyjnej charakteryzowanej parametrami elektrochemicznymi. Gęstości prądów korozyjnych ikor są zbliżone do stali nieazotowanej, a obliczony stopień ochrony wynosi poniżej 30%. Wysokie prądy pasywacji świadczą o dużej skłonności do korozji wżerowej uzyskanych warstw azotków. Mała odporność korozyjna tych warstw jest związana z ich porowatością, która rośnie wraz ze wzrostem udziału fazy  $\epsilon$  w warstwie.

Z badań elektrochemicznych warstw azotków wytwarzanych według wariantu III w grupie warstw o grubości 3,5–5,8  $\mu\text{m}$  dobrą odporność na korozję miały warstwy grubości 3,5 i 5,8  $\mu\text{m}$  wytworzone w temperaturze 490°C. W grupie warstw o grubości 7,0–11,8  $\mu\text{m}$  dobrą odporność na korozję spełniła

tylko jedna warstwa o grubości 8,5  $\mu\text{m}$  wytworzona w temperaturze 580°C. Nie ma więc wyraźnej zależności między grubością warstw azotków żelaza, temperaturą procesu a parametrami elektrochemicznymi charakteryzującymi jej odporność korozyjną. Generalnie, aby warstwy azotków spełniały podstawowe kryteria dotyczące odporności korozyjnej mierzonej parametrami elektrochemicznymi, powinny mieć strukturę fazy  $\gamma'$ .

Badania odporności korozyjnej w komorze solnej warstw azotków żelaza o strukturze  $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$  uzyskanych na stali C10 i C45 i nie poddanych dalszej impregnacji. Warstwy azotków żelaza o strukturze  $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$  uzyskane na stali C10 i C45 i niepoddane dalszej impregnacji podczas badania odporności korozyjnej w komorze solnej ulegają korozji już po 24 h ekspozycji.. Natomiast zastosowanie impregnacji tych warstw podwyższa ich odporność na korozję.

Jak wynika z badań przeprowadzonych w komorze solnej warstwy azotków żelaza wytworzonej według wariantu II przy jednoskładnikowej atmosferze wlotowej amoniaku podczas nagrzewania i dwuskładnikowej atmosfery amoniaku ze zdysocjowanym amoniakiem podczas procesu mają podobną odporność na korozję jak warstwy uzyskane według wariantu I, bez dalszej impregnacji. Wynika to najprawdopodobniej z występowaniem porowatości przy powierzchni warstwy po przemianie fazy  $\varepsilon$  w  $\gamma'$ .

Badania odporności na korozję w komorze solnej warstw azotowanych z przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o składzie fazowym  $\gamma'$  wytwarzanych według wariantu III wykazały, że w przypadku stali 10 pierwsze ślady korozji pojawiły się po 72 godzinach ekspozycji. Natomiast w przypadku stali C45 po 96 godzinach ekspozycji nie stwierdzono śladów korozji.

Wyniki badań potwierdziły tezę pracy, że wartości i przebieg zmian potencjału azotowego nie tylko w ustalonej temperaturze procesu, ale również w okresie nagrzewania wsadu do tej temperatury, osiągane przez zmianę składu atmosfer wlotowej zgodnie z przebiegiem zmian temperatury, decydują o cechach strukturalnych i składzie fazowym warstw azotków żelaza tworzących się na stalach węglowych podczas procesu azotowania.

Cele naukowe i praktyczne pracy, którymi było określenie roli potencjału azotowego podczas etapu nagrzewania w tworzeniu się warstw azotków na stalach węglowych w procesie regulowanego azotowania gazowego oraz wskazanie kierunków modyfikacji technologii antykorozyjnego azotowania gazowego stali węglowych pod kątem optymalizowania ich odporności na korozję, zostały osiągnięte.

### **Wnioski z pracy:**

1. Okres nagrzewania w procesie azotowania gazowego ma wpływ na tworzenie się przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza na stalach C10 i C45, na jej skład fazowy i grubość.

**Projekt realizowany w ramach wspólnego przedsięwzięcia  
Narodowego Centrum Badań i Rozwoju i Narodowego Centrum Nauki „TANGO”**

2. Można kształtować wartość potencjału azotowego według ustalonych zmian w całym procesie azotowania gazowego łącznie z etapem nagrzewania na podstawie opracowanego matematycznie modelu zmian wartości potencjału azotowego.
3. Warstwy azotków żelaza o strukturze  $\gamma'$  na stalach C10 i C45 można wytworzyć w dwojaki sposób w procesach azotowania gazowego: 1) przez kontrolę i regulację wartości potencjału azotowego w temperaturze procesu bez regulacji wartości potencjału w okresie nagrzewania, 2) przez kontrolę i regulację wartości potencjału azotowego w okresie nagrzewania i w temperaturze procesu. Warstwy te jednak będą różniły się morfologią i grubością zwartej strefy.
4. Brak regulacji wartości potencjału azotowego podczas okresu nagrzewania i regulacja potencjału tylko w temperaturze procesu azotowania powoduje, że przypowierzchniowe warstwy azotków żelaza o strukturze  $\gamma'$  na stali C10 i C45 mają strefę porowatą związaną z przemianą fazy  $\epsilon$  w fazę  $\gamma'$ .
5. Warstwy azotowane na stali C10 i C45 z przypowierzchniową warstwą azotków żelaza o składzie fazowym  $\gamma'$  bez strefy porowatej wykazują podwyższoną odporność korozyjną w porównaniu z warstwami o składzie fazowym  $\epsilon+\gamma'$  o podobnej grubości.
6. Grubość przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza o strukturze  $\gamma'$  bez strefy porowatej ma wpływ na odporność korozyjną. Lepszą odporność korozyjną wykazują warstwy o grubości 9  $\mu\text{m}$  niż warstwy cieńsze – 3–7  $\mu\text{m}$ .

**ZAPRASZAMY DO WSPÓŁPRACY PRZEDSIĘBIORSTWA ZAINTERESOWANE  
ROZWOJEM AZOTOWANIA GAZOWEGO W ICH FIRMACH**

tel. 22 560 27 81

e-mail: [wach@imp.edu.pl](mailto:wach@imp.edu.pl)