

PLASMOVÁ NITRIDACE VYSOKOLEGOVANÝCH OCELÍ

Jiří Stanislav

Bodycote HT s.r.o., Tanvaldská 345, Liberec 30, Česká republika,
jiri.stanislav@bodycote.com

Vladimír Procházka

Bodycote HT s.r.o., Tanvaldská 345, Liberec 30, Česká republika,
vladimir.prochazka@bodycote.com

Petr Brejša

Bodycote HT s.r.o., Křížová 1018, Praha 5, Česká republika,
petr.brejsa@bodycote.com

ABSTRAKT

Plasmová nitridace je v mnoha případech jedna z mála cest jak zvýšit odolnost povrchu proti opotřebení u ocelí s vysokým legováním. Jedná se jak o oceli pro práci za tepla, rychlořezné oceli, jedná se ale především o celou skupinu nerezových ocelí s obsahem chromu nad 12%, kdy kromě požadavku na zvýšení tvrdosti povrchu je současně kladen požadavek na zajištění dostatečné korozní odolnosti. V práci jsou popsány některé aspekty tohoto procesu, vliv procesních parametrů, a způsoby, které umožňují vést tyto procesy bezpečně k požadovaným výsledkům.

1. Úvod

Nitridace je proces syčení povrchu oceli dusíkem. Pro to, aby tento proces difuze dusíku mohl být realizován, je potřeba vytvořit jeho atomární formu. Při procesech nitridace v plynu je jeho tvorba vázána na termické štěpení čpavku a z tohoto důvodu tyto typy procesů nejsou pro vysokolegované oceli dobře regulovatelné. Velikost nitridačního čísla **Kn** je vázána na stupeň disociace **NH₃** a pro potřebné snížení jeho hodnoty pod **Kn = 1** je nutno používat vysoké teploty nitridace řádově nad 550 °C. Obecně lze říci, že pod 480 °C nelze optimálně v plynu nitridovat tyto typy ocelí proto, že stupeň disociace **NH₃** je nízký, současně ale **Kn** je vysoké. Vysoké teploty pak mohou mít negativní dopad na další vlastnosti oceli s vysokým obsahem chromu, jako např. korozní odolnost, a to i v případě, když **Kn** klesá.

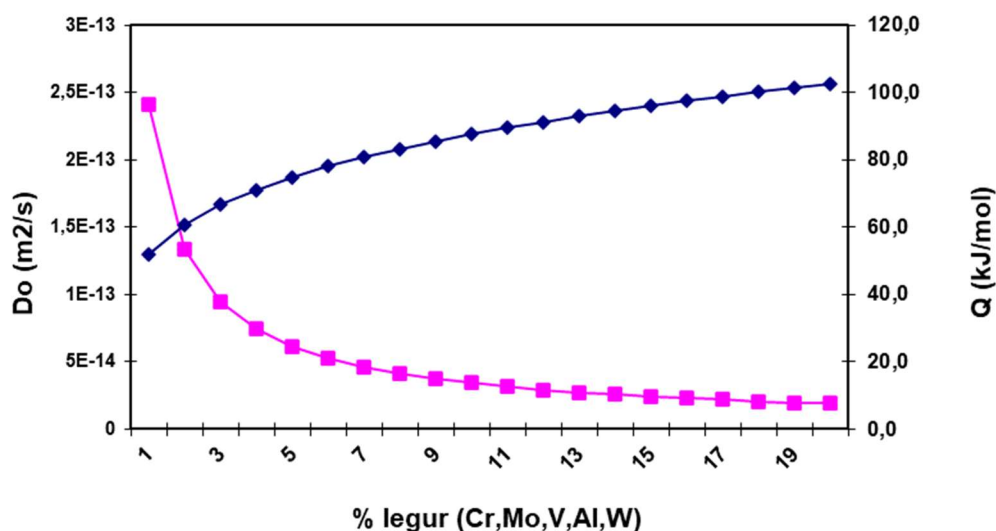
$$Kn = \frac{p_{NH_3}}{(p_{H_2})^{3/2}}$$

Jiná situace je při nitridaci v plasmě, kdy atomární dusík je získáván výbojovým štěpením dusíkové molekuly. Tento proces je vázán výhradně na elektrické parametry výboje, jeho vztah k teplotě je sekundární a minoritní. Z tohoto důvodu proces nitridace v plasmě je použitelný již od nízkých teplot, přičemž ty nejnižší prakticky použitelné jsou kolem 350 °C. Proces plasmové nitridace je kompletně realizovatelný v směsi čistých plynů **N₂/H₂** bez přítomnosti **NH₃** a hodnota aktivity dusíku je zcela nezávislá na disociaci **NH₃**.

$$x = k \cdot \sqrt{2} \cdot D_0 \cdot e^{(-Q/RT)} \cdot t$$

Problém nízkých teplot je však právě v difuzní rovnici, kdy existuje exponenciální závislost difuzní hloubky na teplotě nitridace, difuzních konstantě a aktivační energii. Časy procesu pro dosažení přijatelné difuzní hloubky se při nízkých teplotách prodlužují na neúnosnou dobu, znamenající ekonomickou nepoužitelnost procesu, anebo změnu pohledu na něj.

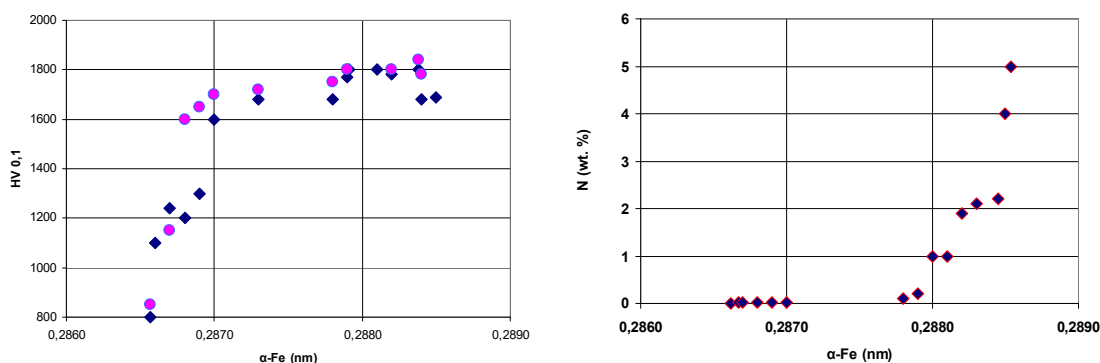
Tento problém ekonomiky času je tím významnější, čím více nitridotvorných legujících prvků v oceli je obsaženo. S přibývajícím množstvím legujících prvků sice roste rozpustnost dusíku v železe α -Fe, výrazně však klesá koeficient difuze a roste aktivační energie, potřebná pro zajištění pohybu atomu dusíku v matici.



Obr. 1 - Velikost koeficientu difuze D_0 a aktivační energie Q v závislosti na množství legujících nitridotvorných prvků

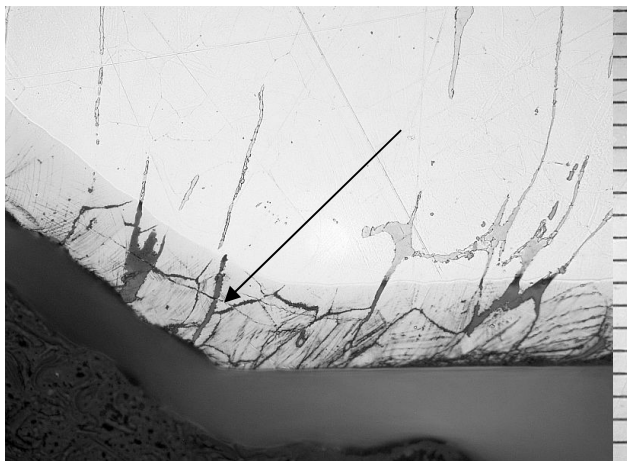
2. Pnutí ve vrstvě

Průvodním jevem nitridace jsou tlaková pnutí, vznikající v důsledku zaplňování intersticiálních volných pozic v železe α -Fe, popř. v austenitu γ -Fe. Makroskopickým projevem těchto tlakových pnutí je změna mřížkového parametru měřená RTG analýzou,



Obr. 2 – Závislost mikrotvrdosti vrstvy α '-Fe(N) na velikosti mřížkového parametru u oceli HSS 19830 (1.3343), a závislost obsahu dusíku na mřížkovém parametru pro tutéž ocel.

vnějším projevem je pak tvrdost vrstvy. U oceli typu HSS 19830 byla tato pnutí naměřena o velikosti až 3-4 GPa, přičemž mikrotvrdosti nad 1000 HV je dosahováno již při obsahu N nad 1 hm. %. Proto, aby takováto pnutí nevedla k vzniku a šíření trhlin z důvodu nedostatečné pevnosti základního materiálu, je zapotřebí dostatečné pevnosti a houževnatosti vrstvy, resp. základního materiálu.

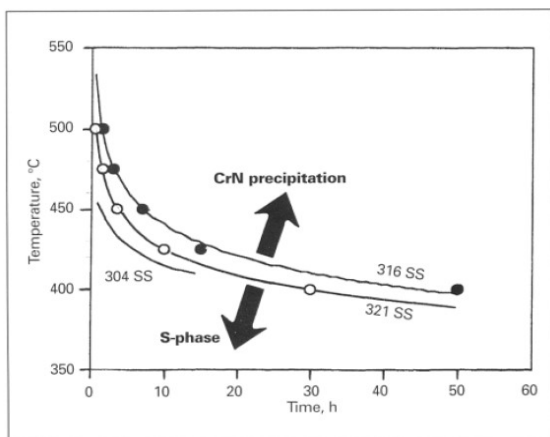


Obr. 3 - Mikrostruktura vrstvy na austenitické oceli 1.4571 (316) s typickými horizontálně položenými trhlinami, zvětš. (500x), hloubka nitridace 35 μm , vrstva zvýrazněna leptáním Vilella, v základním materiálu naleptány pouze útvary δ feritu

U procesu plasmové nitridace materiálů 1.4922, 1.4571 byly zjištěny trhliny ve vrstvě, horizontálně položené v hloubce 10–30 μm . Při RTG analýze vrstvy s trhlínami u materiálu 1.4922 byla zjištěna tlaková pnutí do 420 MPa, tedy pnutí, jejichž přímým důsledkem nemohou být porušení vrstvy, a to i právě proto, že se stále jedná o tuhý roztok dusíku v $\alpha\text{-Fe}$, bez jakékoliv vazební vrstvy. Jelikož však stejná pnutí byla zjištěna jak v radiálním, tak v tangenciálním směru, lze vyslovit hypotézu, že na tomto typu materiálu, který se vyznačuje vysokou hustotou dislokací, dojde ke skluzu vrstvy právě v důsledku těchto tangenciálních pnutí, a to v rovině rovnoběžné s povrchem materiálu. Vznikem trhlin dojde i ke uvolnění napjatosti ve vrstvě, a proto velikost pnutí je nižší než-li by se dalo očekávat.

3. Korozní odolnost

Od většiny ocelí s vysokým obsahem chromu se očekává zvýšená korozní odolnost jak za nízkých, tak i za vysokých teplot. V důsledku nitridace však dochází k nahrazení vazby Cr-O, která tuto korozní odolnost zajišťuje, vazbou Cr-N. Tím dochází ke snížení korozní odolnosti, a to je jev u většiny aplikací nežádoucí.

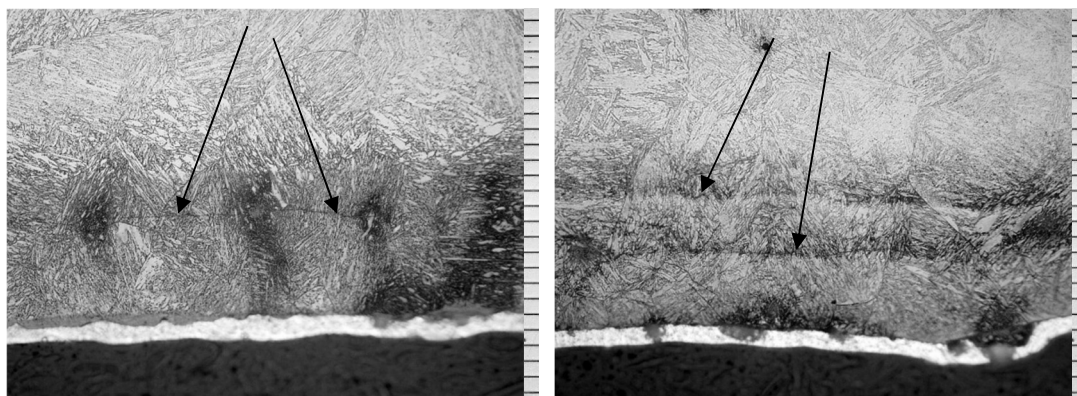


Obr. 4 - Diagram ukazující rozhraní mezi vznikem CrN a S-fáze, přesyceného dusíkového austenitu

Proto aby se tento negativní jev vyloučil, nitridace by měla probíhat za nízkých teplot 400-450 °C, při kterých ještě nedochází, nebo jen v minimální míře, k precipitaci nitridů chromu. Tyto nízké teploty pak ale určují i způsob nitridace a možnosti tohoto procesu s ohledem na kombinaci velice nízké rychlosti difuze z důvodu vysokého legování oceli, a nízké teploty nitridace. Z uvedených důvodů lze téměř vyloučit procesy nitridace v plynu.

4. Experiment

Byly nitridovány vzorky z ocelí 1.4922 a 1.4923 při teplotě 525 °C, čas 16 h, atmosféra $N_2/H_2 = 1/10$. Vzorky před nitridací byly kaleny ve vakuu z teploty 1040 °C/2h do oleje, a popuštěny na 720 °C/2h a 580 °C/2h na výslednou pevnost 280, resp. 350-370 HB10/3000. Naměřená hloubka difuze byla 90 - 100 μm.



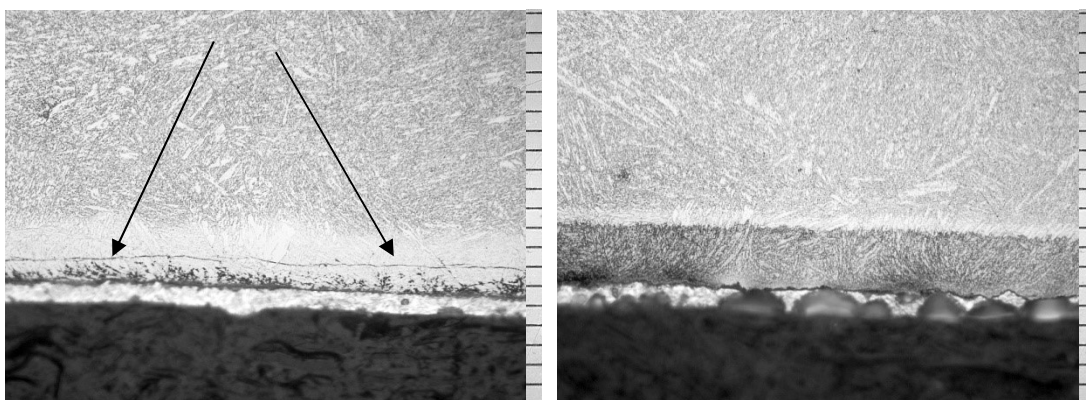
Obr. 5a, 5b - Metalografie vrstvy 1.4922, 720/2h, 400x a 1.4922, 580/2h, 400x s trhlinami, leptáno Vilella

V obou případech a u obou materiálů byly nalezeny trhliny v rovině paralelní k rovině povrchu.

Při dalším experimentu byly vzorky z mat. 1.4923, 1.4571 a 17240 nitridovány při 450 °C, 8h, $N_2/H_2 = 1/20$. Cílem bylo maximálně omezit napětí ve vrstvě snížením difuzní hloubky. Část vzorků byla ještě dodatečně po procesu nitridace žhánána na 620 °C/4h, doba mezi procesem nitridace a žhánáním byla 6 h. Výsledné mikrotvrdosti měřené HV0,3 jsou v následující tabulce:

Vzorek	Materiál	avr	HV0,3			
1	W.Nr. 1.4923	1434	1433	1405	1478	1419
1	W.Nr. 1.4571	1221	1261	1181	1274	1168
1	CSN 17240	1265	1298	1250	1274	1238
2	W.Nr. 1.4923	771	786	769	775	752
2	W.Nr. 1.4571	1055	1089	1070	1025	1034
2	CSN 17240	1160	1181	1181	1160	1119

Ve všech případech i při atmosféře 1/20 bylo dosaženo očekávaných mikrotvrdotí vrstvy, a tato mikrotvrдость zůstala zachována vyjma oceli 1.4923 kde došlo k významnému poklesu tvrdosti na 752-786 HV0,3.



Obr. 6a, 6b - Metalografie vrstvy 1.4923, zvětšení 500x, vlevo vrstva jen po nitridaci a s trhlinami, vpravo po nitridaci a žíhání bez trhlín

I při snížené difuzní hloubce na úroveň cca 30 μm nedošlo k zamezení praskání vrstvy. Vrstva i nadále vykazuje horizontální trhliny jejichž vznik není jednoduše vysvětlitelný. Naopak všechny vrstvy, u nichž bylo zařazeno dodatečné žíhání po nitridaci ukazují nitridační vrstvu bez trhlín a poškození. Difuzní vrstva po naleptání je velice rovnoměrná a homogenní.

5. Závěr

Nitridace vysokolegovaných materiálů s obsahem chromu nad 12% při zachování jejich dostatečné korozní odolnosti se ukazuje jako složitý problém. Tlaková pnutí ve vrstvě dosahují značných hodnot, i když rentgenograficky se toto nepodařilo prokázat. Metoda RTG je však metoda průřezová a nemůže postihnout zcela jednoznačně napětí v jednotlivých vrstvách. Vzhledem k vysokým hodnotám mikrotvrdoti tato pnutí však existují. Je pravděpodobné, že právě tangenciální složka tlakových pnutí vede ke skluzu vrstvy na dislokacích v rovině rovnoběžné s povrchem. I přes pokusy omezit tato pnutí snížením difuzní hloubky nebo zvýšením teploty nitridace požadovaného efektu však dosaženo nebylo. Teprve zařazením procesu žíhání na 620 $^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ po nitridaci došlo k zásadnímu zlepšení chování vrstvy. U materiálu 1.4923 sice tvrdost klesla k hodnotám 750 HV0,3, ale i tyto hodnoty jsou akceptovatelné pro použití na aplikace se zvýšenou mechanickou odolností povrchu proti opotřeбенí za vysokých teplot. Rozdíl v chování oceli 1.4923 a 1.4571 a 17 240 je způsoben

tím, že ocel 1.4923 (1.4922) je martenzitického typu, oceli 1.4571 a 17240 ryze austenitického, s ještě vyšším obsahem chromu 17 až 18%.