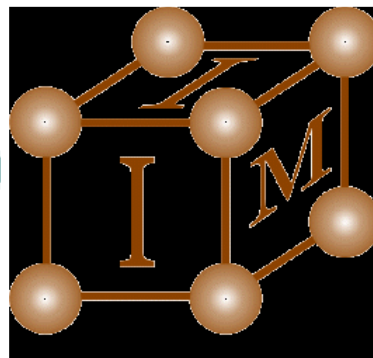
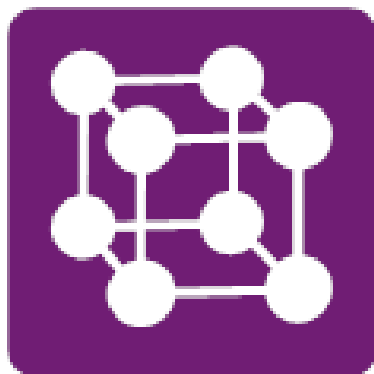


Politechnika Poznańska
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej
Instytut Inżynierii Materiałowej
Zakład Materiałoznawstwa i Inżynierii Powierzchni



mgr inż. Dominika Panfil-Pryka

**LASEROWA MODYFIKACJA WARSTWY
AZOTOWANEJ GAZOWO WYTWORZONEJ NA STALI
42CrMo4**

ROZPRAWA DOKTORSKA

Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Kulka

Poznań 2021

Laserowa modyfikacja warstwy azotowanej gazowo wytworzonej na stali 42CrMo4

Dominika Panfil-Pryka

Tym, którzy byli światłem potrzebnym dla osiągnięcia mojego celu
Mojemu Tacie*
Mojej rodzinie

Na ostateczny kształt mojej rozprawy doktorskiej miało wpływ wiele osób, którym chciałbym podziękować z całego serca za udzieloną mi pomoc i wsparcie.

Chciałabym podziękować serdecznie promotorowi Panu prof. dr hab. inż. Michałowi Kulce za opiekę, cierpliwość, wyrozumiałość oraz wszelkie wskazówki i pomoc w napisaniu rozprawy doktorskiej.

Podziękowania składam również na ręce mojej rodziny, przede wszystkim mojemu mężowi Piotrowi, na którego zawsze mogłam liczyć, który mnie wspierał i doceniał.

W niniejszej pracy uwzględniono wyniki badań zaprezentowane w następujących publikacjach:

Publikacje w czasopismach zagranicznych z listy filadelfijskiej

- 1) **The effects of laser surface modification on the microstructure and properties of gas-nitrided 42CrMo4 steel;** M. Kulka, D. Panfil, J. Michalski, P. Wach, Optics & Laser Technology 82 (2016) 203-219, **IF (2020): 3.233, liczba pkt. wg MNiSzW(2016): 30**
- 2) **Nanomechanical properties of iron nitrided produced on 42CrMo4 steel by controlled gas nitriding and laser heat treatment;** D. Panfil, M. Kulka, J. Michalski, P. Wach, D. Przystacki, Journal of Alloys and Compounds 706 (2017) 63-75, **IF (2019): 4.650, liczba pkt. wg MNiSzW (2016): 35**
- 3) **The effect of temperature distribution during laser heat treatment of gas-nitrided 42CrMo4 steel on the microstructure and mechanical properties,** D. Panfil-Pryka, M. Kulka, N. Makuch-Dziarska, J. Michalski, P. Dziarski; Coatings 10 (2020) 824 **IF (2019): 2.436, liczba pkt. wg MNiSzW (2019): 100**
- 4) **Laser surface alloying of austenitic 316L steel with boron and some metallic elements: Microstructure,** M. Kulka, D. Mikołajczak, N. Makuch, P. Dziarski, D. Przystacki, D. Panfil-Pryka, A. Piasecki, A. Miklaszewski; Materials 13 (2020) 4852, **IF (2019): 3.057, liczba pkt. wg MNiSzW (2019): 140**
- 5) **Laser surface alloying of austenitic 316L steel with boron and some metallic elements: Properties,** M. Kulka, D. Mikołajczak, P. Dziarski, D. Panfil-Pryka; Materials 14 (2021) 2987, **IF (2019): 3.057, liczba pkt. wg MNiSzW (2019): 140**

Publikacje w obcojęzycznych czasopismach polskich

- 1) **Laser heat treatment of gas-nitrided layer produced on 42CrMo4 steel,** M. Kulka, J. Michalski, D. Panfil, P. Wach, Inżynieria Materiałowa 207(5) (2015) 301-305, **Liczba pkt wg MNiSzW: 13**
- 2) **The influence of laser re-melting on microstructure and hardness of gas-nitrided steel,** D. Panfil, P. Wach, M. Kulka, J. Michalski, Archives of Mechanical Technology and Materials 36 (2016) 18-22, **liczba pkt. wg MNiSzW: 7**
- 3) **Effect of laser heat treatment parameters on the microstructure and hardness of gas-nitrided layers,** M. Kulka, D. Panfil, J. Michalski, P. Wach; Inżynieria Materiałowa 214(6) (2016) 328-334, **liczba pkt. wg MNiSzW: 13**
- 4) **Modelling of the effects of laser modification of gas-nitrided layer,** M. Kulka, D. Panfil-Pryka, J. Michalski, P. Wach, Archives of Materials Science and Engineering 88(2) (2017) 59-67, **liczba pkt. wg MNiSzW: 12**
- 5) **Microstructure and wear resistance of gas-nitrided steel after laser modification,** D. Panfil-Pryka, M. Kulka, P. Wach, J. Michalski; Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 85(1) (2017) 12-20, **liczba pkt. wg MNiSzW: 13**

SPIS TREŚCI

Streszczenie	7
Wykaz najważniejszych symboli.....	8
1. Wprowadzenie.....	10
2. Analiza danych literaturowych.....	13
2.1 Azotowanie metali i ich stopów	13
2.2 Azotowanie gazowe.....	21
2.3 Przegląd innych technik azotowania.....	32
2.3.1 Azotowanie jarzeniowe	32
2.3.2 Azotowanie niskociśnieniowe	40
2.3.3 Azotowanie laserowe.....	42
2.4 Inne zastosowania obróbki laserowej w wytwarzaniu warstw powierzchniowych. 44	
2.4.1 Laserowe hartowanie powierzchniowe	46
2.4.2 Laserowa modyfikacja warstw dyfuzyjnych.....	50
3. Wnioski z analizy danych literaturowych	58
4. Cel i tezy pracy.....	60
5. Metodyka badań	61
5.1 Materiał i próbki do badań	61
5.2 Regulowane azotowanie gazowe	61
5.3 Laserowa obróbka cieplna warstw azotowanych	64
5.4 Badania mikrostruktury i właściwości wytworzonych warstw	70
5.4.1 Obserwacje mikrostruktury.....	70
5.4.2 Rentgenowska analiza fazowa i mikroanaliza rentgenowska metodą EDS	70
5.4.3 Pomiary szerokości i głębokości pojedynczych ścieżek laserowych	71
5.4.4 Modelowanie rozkładu temperatury podczas laserowej modyfikacji warstwy azotowanej	72
5.4.5 Badania mikrotwardości	77
5.4.6 Badania właściwości nanomechanicznych	77
5.4.7 Badania odporności na zużycie przez tarcie	81
5.4.8 Badania kohezji	83

6.	Wyniki badań	85
6.1	Mikrostruktura, skład chemiczny i fazowy warstw	85
6.1.1	Warstwa azotowana	85
6.1.2	Warstwa azotowana modyfikowana przy pomocy pojedynczych ścieżek laserowych	90
6.1.3	Warstwa azotowana modyfikowana przy pomocy wielokrotnych ścieżek laserowych	101
6.2	Pomiary i modelowanie wymiarów pojedynczych ścieżek laserowych.....	112
6.3	Wpływ rozkładu temperatury podczas laserowej modyfikacji warstwy azotowanej na mikrostrukturę i głębokość oddziaływania wiązki	119
6.4	Mikrotwardość wytworzonych warstw	128
6.4.1	Warstwa azotowana modyfikowana przy pomocy pojedynczych ścieżek laserowych	128
6.4.2	Warstwa azotowana modyfikowana przy pomocy wielokrotnych ścieżek laserowych	139
6.5	Właściwości nanomechaniczne wytworzonych warstw	144
6.6	Odporność na zużycie przez tarcie	169
6.7	Kohezja wytworzonych warstw	174
7.	Podsumowanie i wnioski.....	176
	Literatura	180
	Abstract.....	189

STRESZCZENIE

W pracy przeprowadzono wnikliwą analizę danych literaturowych odnośnie procesu azotowania stali i innych stopów metali. Stwierdzono, że regulowane azotowanie gazowe jest procesem, w którym stosunkowo najłatwiej jest kontrolować potencjał azotowy atmosfery i sterować nim w celu otrzymania warstw azotowanych o odpowiednim składzie fazowym w jak najkrótszym czasie. Jednocześnie, laserowa modyfikacja warstw azotowanych z przetopieniem lub bez przetopienia stwarza nowe możliwości odnośnie kształtowania mikrostruktury i właściwości warstw powierzchniowych wytwarzanych na metalach i ich stopach. Procesy laserowej obróbki cieplnej warstw azotowanych nie zostały do tej pory wystarczająco opracowane i opisane, zwłaszcza brak jest w literaturze danych o warstwach azotowanych modyfikowanych laserowo bez przetopienia. W niniejszej pracy zastosowano regulowane azotowanie gazowe do wytworzenia warstw azotowanych na stali 42CrMo4. Mikrostruktura po regulowanym azotowaniu gazowym składała się ze strefy związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ o grubości ok. 20 μm lub 8 μm oraz strefy dyfuzyjnej, zawierającej sorbit azotowy z wydzieleniami fazy γ' . Dobrano odpowiednie parametry laserowej obróbki cieplnej umożliwiające wytwarzanie laserowo modyfikowanych warstw azotowanych zarówno z przetopieniem, jak i bez przetopienia. Wytworzono modyfikowane laserowo warstwy azotowane charakteryzujące się zwiększoną twardością i zwiększoną odpornością na zużycie przez tarcie w porównaniu z warstwami azotowanymi. Mikrostruktura warstwy hybrydowej azotowanej gazowo i laserowo modyfikowanej z przetopieniem w osłonie argonu składała się ze strefy przetopionej z gruboiglastym martenzytem azotowym, strefy wpływu ciepła z drobnoiglastym martenzytem azotowym i ewentualnymi wydzieleniami fazy γ' oraz strefy dyfuzyjnej niepoddanej laserowej modyfikacji z sorbitem azotowym i wydzieleniami fazy γ' . Mikrostruktura warstwy hybrydowej azotowanej gazowo i laserowo modyfikowanej bez przetopienia składała się ze strefy związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ o zmodyfikowanej morfologii, głównie w przypadku bardziej zwartej i mniej porowatej fazy ε , strefy wpływu ciepła (czyli częściowo zahartowanej strefy dyfuzyjnej) z martenzytem i ewentualnymi wydzieleniami fazy γ' oraz strefy dyfuzyjnej niepoddanej laserowej modyfikacji z sorbitem azotowym i wydzieleniami azotków γ' . W niektórych przypadkach dochodziło do częściowego przetopienia strefy związków. Dzięki laserowej obróbce cieplnej warstwy azotowanej bez przetopienia otrzymano zmodyfikowaną mikrostrukturę i korzystniejsze właściwości strefy związków, a zwłaszcza strefy azotków $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$, która charakteryzowała się większą zawartością i mniejszą porowatością, co skutkowało zwiększeniem twardości i modułu Younga. Wymiary modyfikowanych laserowo warstw azotowanych (głębokości i szerokości ścieżek laserowych) można przewidzieć za pomocą zarówno metod numerycznych, jak i modelu rozkładu temperatur opracowanego przez Ashby'ego i Esterlinga.

WYKAZ NAJWAŻNIEJSZYCH SYMBOLI

- K_N – potencjał azotowy [$\text{atm}^{-0.5}$]
 p_{NH_3} – ciśnienie cząstkowe amoniaku [atm]
 p_{H_2} – ciśnienie cząstkowe wodoru [atm]
LOC – laserowa obróbka cieplna
SWC – strefa wpływu ciepła
SP – strefa przetopiona
 P – moc wiązki laserowej [kW]
 E – natężenie promieniowania [$\text{kW}\cdot\text{cm}^{-2}$]
 O – stopień zachodzenia ścieżek laserowych [%]
 d – średnica wiązki laserowej [mm]
 f – odległość między osiami sąsiadujących ścieżek [mm]
 v_l – prędkość skanowania wiązką laserową [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
 v_t – prędkość obwodowa [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
 v_f – prędkość posuwu [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]
 ω – prędkość kątowna [rad s^{-1}]
 n – prędkość obrotowa [min^{-1}]
 D – zewnętrzna średnica próbki [m]
 z – głębokość poniżej środka toru lasera [m],
 T_0 – temperatura początkowa (otoczenia) [K]
 T – temperatura [K]
 A – współczynnik absorpcji (absorpcyjność) powierzchni próbki
 λ – przewodność cieplna materiału [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
 t – czas interakcji [s]
 t_0 – stała czasowa [s]
 z_0 – stała głębokości [m]
 ρ – gęstość materiału [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],
 C_p – ciepło właściwe materiału [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
 r_B – promień wiązki laserowej [m],
 e – podstawa logarytmu naturalnego
 α – dyfuzyjność cieplna materiału [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]

F_{max} – maksymalne obciążenie podczas testów właściwości nanomechanicznych [mN]

h – głębokość wgniatania wgłębnika (przeszyczenie) [μm]

h_p – trwała głębokość wgniatania (głębokość odcisku) [μm]

h_r – styczna głębokość wgniatania [μm]

h_c – głębokość wgniatania na skraju kontaktu wgłębnik – próbka przy F_{max} [μm]

h_{max} – maksymalna głębokość wgniatania [μm]

S_c – sztywność stykowa [$\text{mN}\cdot\mu\text{m}^{-1}$]

ε – stała geometryczna zależna od kształtu wgłębnika diamentowego

A_p – odwzorowanie powierzchni styku [m^2]

H – twardość [GPa]

H_{IT} – twardość wgniatania mierzona wgłębnikiem Berkovicha [GPa]

HV_{IT} – twardość Vickersa obliczona na podstawie twardości mierzonej wgłębnikiem Berkovicha

E_r – zredukowany moduł sprężystości wzdłużnej [GPa]

β – współczynnik geometryczny zależny od rodzaju stosowanego penetratora; dla wgłębnika Berkovicha $\beta = 1,034$

E^* – moduł Younga (moduł sprężystości wzdłużnej) dla płaskiego stanu odkształceń [GPa]

E_i – moduł Younga (moduł sprężystości wzdłużnej) wgłębnika [GPa]

E_{IT} – moduł Younga (moduł sprężystości wzdłużnej) badanego materiału wyznaczony wgłębnikiem Berkovicha (t.zw. moduł wgniatania) [GPa]

ν_s – współczynnik Poissona badanego materiału

ν_i – współczynnik Poissona materiału wgłębnika

I_{mw} – wskaźnik intensywności zużycia masowego [$\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$]

F – obciążenie [N]

S – powierzchnia tarcia [cm^2]

t – czas tarcia [h]

Δm – ubytek masy [mg]

m_i – masa początkowa [mg]

m_f – masa końcowa [mg]

1. WPROWADZENIE

W inżynierii powierzchni w celu poprawy właściwości mechanicznych i tribologicznych materiału stosuje się często różne techniki modyfikujące jego warstwę wierzchnią. Ogólnie warstwy powierzchniowe można podzielić na: technologiczne warstwy wierzchnie wytwarzane metodami ubytkowymi lub bezubytkowymi oraz powłoki wytwarzane metodami przyrostowymi. Wśród metod bezubytkowych istotną rolę odgrywają procesy dyfuzyjne. Do tego typu procesów, powszechnie stosowanych w odniesieniu do stali, można zaliczyć m.in.: nawęglanie, borowanie czy azotowanie. Zwykle techniki te pozwalają uzyskać zwiększenie twardości, odporności na zużycie przez tarcie, a czasem także wytrzymałości zmęczeniowej i odporności korozyjnej wytwarzanych technologicznych warstw wierzchnich.

Proces azotowania zasługuje na szczególną uwagę. Do najczęściej stosowanych metod azotowania należą niewątpliwie: azotowanie gazowe, azotowanie niskociśnieniowe, czy też azotowanie jarzeniowe. Pierwsze dwie z tych metod można zakwalifikować jako typowe procesy obróbki cieplno-chemicznej. Azotowanie w warunkach wyładowania jarzeniowego, zwane również azotowaniem jarzeniowym, jonowym lub plazmowym, jest zaliczane do metod fizycznych azotowania dyfuzyjnego. Niewątpliwie azotowanie dyfuzyjne jest jedną z wiodących technik prowadzącą do poprawy właściwości warstwy wierzchniej materiału (zwiększenie twardości, odporności na zużycie przez tarcie, odporności korozyjnej i wytrzymałości zmęczeniowej). Otrzymywanie warstw azotowanych o kontrolowanym składzie fazowym i chemicznym oraz o odpowiedniej głębokości umożliwiają regulowane procesy azotowania gazowego. Procesy takie, w odróżnieniu od wcześniej stosowanych, realizowane są przy zmiennym potencjale azotowym, regulowanym przy pomocy doboru odpowiedniego składu chemicznego atmosfery. Podstawy regulowanego azotowania gazowego zostały opracowane przez ś.p. prof. Jana Tacikowskiego i ś.p. prof. Jana Zyśka na początku lat 80-tych ubiegłego wieku w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Metoda ta znana była wtedy jako proces o nazwie NITREG. Przez odpowiednią regulację potencjału azotowego atmosfery w czasie procesu można otrzymywać na stalach warstwy azotowane ze strefą związków (azotków) o pożądanym składzie fazowym i strefą dyfuzyjną lub bez strefy związków, wyłącznie ze strefą dyfuzyjną, zwaną też strefą azotowania wewnętrznego. Generalnie, regulowane azotowanie gazowe umożliwiło wytwarzanie warstw

azotowanych ze strefą związków o ograniczonym udziale kruchej i porowatej fazy ε (azotek Fe_{2-3}N) lub zawierających wyłącznie fazę γ' (azotek Fe_4N), czy też bez strefy związków (wyłącznie ze strefą dyfuzyjną) w stosunkowo krótkim czasie. Powtarzalność składu fazowego warstw azotowanych oraz łatwa kontrola ich kinetyki wzrostu jest również cechą regulowanego azotowania gazowego. Proces ten jest także atrakcyjny ze względu na jego relatywnie dużą wydajność przy małych kosztach.

Z kolei proces azotowania jarzeniowego odgrywa szczególną rolę w przypadku obróbki materiałów łatwo ulegających pasywacji, np. stali austenitycznych, czy stopów tytanu, wymagających odpowiedniej aktywacji powierzchni, tzn. usunięcia warstwy tlenków z powierzchni tych materiałów przed procesem azotowania. Aktywacja powierzchni jest wówczas możliwa dzięki t.zw. procesowi rozpylania katodowego przeprowadzanego bezpośrednio przed procesem azotowania jarzeniowego.

Dynamiczny rozwój inżynierii materiałowej oraz inżynierii powierzchni powala na modyfikowanie powierzchni w różny sposób w celu poprawy właściwości użytkowych. W ostatnich latach hybrydowa obróbka powierzchniowa często stosowana jest w celu wytworzenia warstw powierzchniowych o korzystnych właściwościach. Wśród tych hybrydowych metod obróbki powierzchniowej szczególną rolę odgrywa laserowa obróbka cieplna (LOC) przeprowadzana po azotowaniu. Taka modyfikacja laserowa może być przeprowadzana z przetopieniem lub bez przetopienia strefy związków warstwy azotowanej. W wyniku laserowej obróbki cieplnej bez przetopienia przy powierzchni pozostaje strefa związków (aczkolwiek o zmodyfikowanych właściwościach) i następuje tylko zahartowanie części strefy dyfuzyjnej. Laserowa obróbka cieplna z przetopieniem powoduje likwidację strefy związków i pojawienie się w warstwie azotowanej trzech stref: strefy przetopionej, strefy wpływu ciepła i strefy dyfuzyjnej niepoddanej dodatkowej obróbce cieplnej w wyniku laserowej modyfikacji. W każdym wariantcie modyfikacji laserowej konieczne jest kierowanie się kompromisem w doborze odpowiedniej mikrostruktury i jej właściwości użytkowych.

W niniejszej pracy przeprowadzono hybrydową obróbkę powierzchniową typowej stali konstrukcyjnej 42CrMo4 przeznaczonej do ulepszania cieplnego. Wykonano procesy regulowanego azotowania gazowego tej stali, a następnie laserowej obróbki cieplnej w celu modyfikacji struktury i właściwości warstwy azotków żelaza przy powierzchni, a także występującej pod nią strefy dyfuzyjnej. Obróbkę laserową przeprowadzono z przetopieniem

oraz bez przetopienia warstwy azotowanej. Omówiono szczegółowo wpływ laserowej obróbki cieplnej na mikrostrukturę, skład chemiczny i fazowy oraz na właściwości użytkowe wytworzonych warstw hybrydowych. Okazało się, że laserowa modyfikacja warstw azotowanych może prowadzić do otrzymania technologicznych warstw wierzchnich o korzystniejszych właściwościach użytkowych w porównaniu z warstwami wyłącznie azotowanymi.

2. ANALIZA DANYCH LITERATUROWYCH

2.1 AZOTOWANIE METALI I ICH STOPÓW

Proces azotowania został opracowany po raz pierwszy na początku XX wieku i do dziś odgrywa ważną rolę wielu zastosowaniach przemysłowych. Azotowanie, jako proces obróbki cieplno-chemicznej, polega na dyfuzyjnym nasycaniu warstwy wierzchniej metalu lub stopu azotem [1, 2]. Na początku azotowanie, stosowane głównie w odniesieniu do stali, nie cieszyło się dużą popularnością, ponieważ otrzymywano niezbyt dużą twardość warstw wytwarzanych na stalach przy stosunkowo długich czasach procesu. Jednakże proces azotowania stali w porównaniu z innymi metodami obróbki cieplno-chemicznej (nawęglanie czy borowanie) jest stosunkowo łatwy do przeprowadzenia i zapewnia odpowiednią kontrolę parametrów procesu, zwiększoną twardość i odporność na zużycie, zwiększoną odporność na korozję w przypadku stali o niskiej zawartości węgla. Dodatkowo twardość rdzenia nie ulega znaczącym zmianom ze względu na wstępne ulepszenie cieplne stali (hartowanie i wysokie odpuszczanie) przed azotowaniem. Jeśli temperatura azotowania jest niższa od temperatury odpuszczania, w rdzeniu nie dochodzi do przemian fazowych, a w związku z tym nie obserwuje się istotnych zmian wymiarowych azotowanych części [3]. Azotowanie znalazło zastosowanie zarówno w stosunkowo prostych, jak i zaawansowanych technologiach. Wiele zmian w technikach procesowych było powodowanych ograniczeniem niekorzystnego wpływu na środowisko. Doprowadziło to do opracowania wielu bardziej skutecznych, wydajnych i ekonomicznych metod. Proces azotowania wciąż pozostaje jedną z najprostszych technik utwardzania powierzchni [1, 4].

Proces azotowania może być przeprowadzany w ośrodkach gazowych (zawierających amoniak, wodór, azot), ośrodkach ciekłych (kąpiele solne, cyjanowo-cyjanianowe) oraz w ośrodkach stałych (proszki, pasty). Możliwe jest wykonywanie procesu w złożach fluidalnych. Powszechnie stosowane jest również azotowanie niskociśnieniowe (próżniowe) oraz azotowanie jarzeniowe, które obecnie cieszą się dużym zainteresowaniem [1].

Azotowanie gazowe jest obecnie najbardziej rozpowszechnionym wśród stosowanych procesów. Zależnie od czasu trwania procesu azotowania, można je podzielić na długookresowe prowadzone w czasie od 30 do 80 godzin oraz krótkookresowe realizowane w czasie do 6 godzin, w temperaturze 480-620 °C [2].

Azotowanie w ośrodkach ciekłych lub azotowanie w kąpielach solnych skutkuje podobnym efektem, jak proces azotowania gazowego. Przeprowadza się je w temperaturze od 400 °C do 570 °C przez stosunkowo krótki czas, do kilku godzin. Typowa konwencjonalna kąpiel do azotowania składa się z mieszaniny stopionych soli sodowych i potasowych, w tym cyjanków, cyjanianów i węglanów. Pod wpływem ciepła dostarczanego z wewnętrznego lub zewnętrznego źródła sól topi się i uwalnia się aktywny azot, który jest adsorbowany na powierzchni i dyfunduje w głąb materiału. Zwykle za pomocą azotowania w solach wytwarzana jest gruba warstwa, przy powierzchni której powstaje faza ϵ -Fe₂₋₃N zapewniająca dobrą odporność na korozję i korzystne właściwości użytkowe. Ponieważ azotowanie w ośrodkach ciekłych wiąże się ze stosowaniem toksycznych soli, powoduje poważne problemy związane z ochroną środowiska oraz zapewnieniem odpowiednich warunków pracy. Generalnie jest uważane za proces szkodliwy dla środowiska naturalnego [4].

Azotowanie w proszkach jest stosowane bardzo rzadko. Proszek stosowany do takiego azotowania może zawierać cyjamid wapniowy CaC (CN), węglan sodowy Na₂CO₃, żelazomangan i węglík krzemu SiC. Temperatura procesu zależy od rodzaju stali oraz wymiarów obrabianego przedmiotu i wynosi 500÷600°C. Czas azotowania w proszkach wynosi zwykle od 0,5 do 10 godzin w zależności od wymiarów i przeznaczenia obrabianego przedmiotu oraz gatunku stali [2].

Azotowanie w złożach fluidalnych jest wykonywane zwłaszcza jako proces krótkookresowy (czas od 1 do 2 godzin) z zastosowaniem przepływu przez złożę amoniaku, jak i mieszaniny amoniaku z azotem. Efekty azotowania fluidalnego są porównywalne z konwencjonalnym azotowaniem gazowym, ale czas obróbki jest krótszy [2]. Azotowanie w złożu fluidalnym jest podobne pod względem techniki do azotowania gazowego i podobne w metodzie przenoszenia ciepła do azotowania w kąpeli solnej. Złożę fluidalne wykazuje te same cechy, co ciecz, z jednym wyjątkiem, że nie jest mokre. Technika fluidyzacji obejmuje ruch drobno rozdrobnionych cząstek, które zachowują się jak ciecz. Uzyskuje się to przez przepuszczenie gazu o wystarczającej objętości i ciśnieniu, aby oddzielić drobne cząstki. Następuje przenikanie ciepła od czynnika grzewczego do cząstek, które z kolei przekazują ciepło do przedmiotu obrabianego [4].

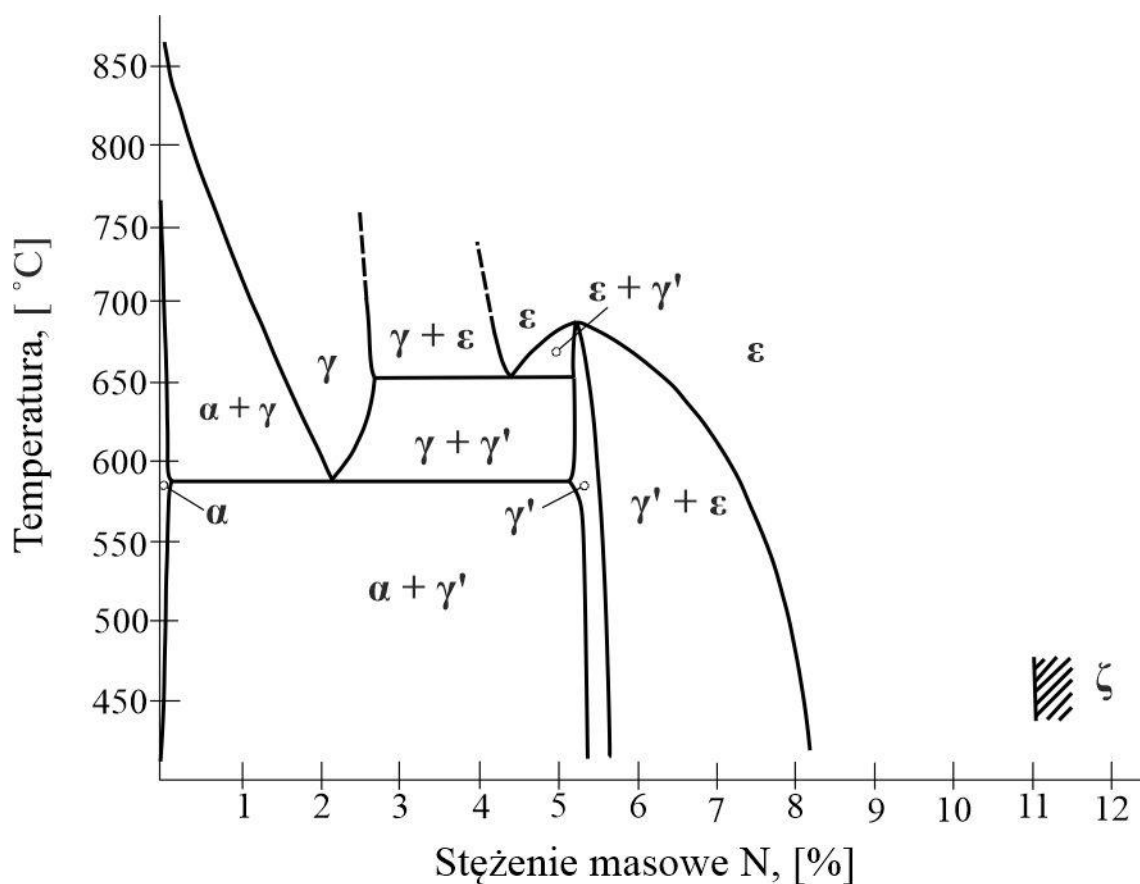
W dążeniu do doskonalenia i zwiększenia możliwości aplikacyjnych procesu azotowania oraz częściej stosuje się **azotowanie jarzeniowe**, które pozwala na skrócenie czasu oraz

zmniejszenie kosztów produkcji. Azotowanie jarzeniowe, zwane również azotowaniem jonowym lub plazmowym, polega na nasycaniu azotem powierzchni wyrobów w warunkach wyładowania jarzeniowego. Proces azotowania przeprowadzany jest w temperaturze 360-600 °C i w jego efekcie powstaje warstwa azotowana charakteryzująca się dużą twardością (do 1200 HV) i grubością do 1 mm [1, 4].

Podczas procesu azotowania stali w wyniku reakcji pomiędzy żelazem, a amoniakiem powstają azotki żelaza różnego typu. Zawartość azotu w utworzonych azotkach zależy od temperatury i składu chemicznego atmosfery gazowej, a dokładniej - potencjału azotowego. Wykres równowagi żelazo-azot (Fe-N) pokazany na rysunku 2.1 wskazuje na występowanie kilku różnych azotków żelaza. W układzie Fe-N występują następujące fazy mające znaczenie w procesie azotowania:

- faza α (ferryt azotowy) jest roztworem stałym granicznym azotu w żelazie α , o maksymalnej rozpuszczalności 0,1 % N w temperaturze eutektoidalnej 590 °C i 0,004 % N w temperaturze pokojowej,
- faza γ (austenit azotowy) będąca roztworem stałym z żelazie γ o maksymalnej rozpuszczalności 2,8 % N w temperaturze 650 °C, faza ta jest trwała powyżej temperatury eutektoidalnej,
- azotek γ' o wzorze Fe_4N , jest fazą międzywęzłową o sieci A1, trwałą w zakresie stężeń ok. 5,7-6,1 %N, do temperatury 680 °C,
- azotek ε o wzorze Fe_{2-3}N , jest fazą międzywęzłową o sieci A3, trwałą w zakresie stężeń ok. 8,2-11 %N,
- azotek ζ o wzorze Fe_2N tworzy się poniżej temperatury 500 °C, zawartość azotu przekracza w niej 11%.

Najważniejszymi azotkami żelaza występującymi w warstwach po procesie azotowania są azotki $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ oraz $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Zgodnie ze schematem Fe-N faza $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ ma wąski zakres jednorodności, natomiast faza $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ ma szeroki zakres występowania, który jest silnie zależny od temperatury. Parametry sieci azotków żelaza silnie zależą od zawartości azotu [1, 2, 4].

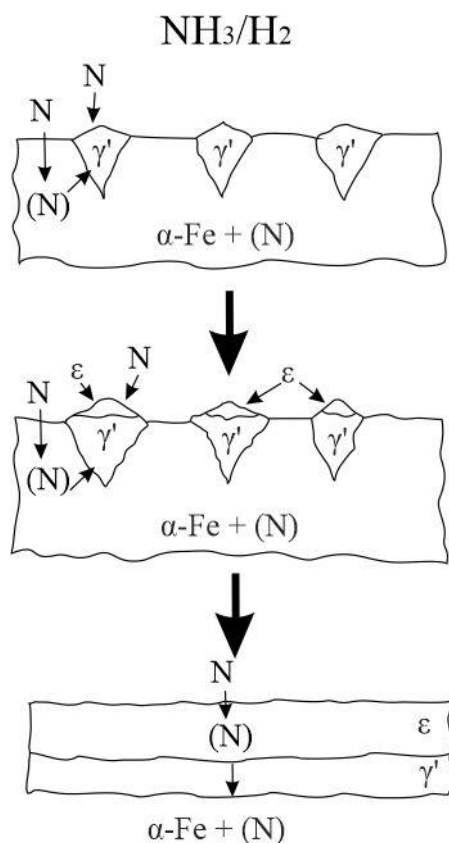


Rys. 2.1. Wykres żelazo-azot [3]

W procesie azotowania istotną rolę odgrywa okres nagrzewania wsadu do temperatury azotowania. W tym okresie zachodzi początkowy wzrost warstwy azotowanej, a także zarodkowanie faz. Zazwyczaj proces przebiega wtedy w atmosferze intensywnie azotującej. W przypadku azotowania gazowego jest to atmosfera charakteryzująca się dużym potencjałem azotowym. Zastosowanie nieprawidłowego składu chemicznego atmosfery może prowadzić do utworzenia się zbyt grubej warstwy azotków w przypadku stosowania atmosfery zbyt intensywnie azotującej lub może skutkować brakiem warstwy azotków na powierzchni i niewystarczającym nasyceniem warstwy wierzchniej azotem oraz spowolnieniem tworzenia się warstwy azotowanej w przypadku, gdy stosowana będzie atmosfera o zbyt małej intensywności [4, 5].

Formowanie warstwy azotowanej rozpoczyna się od zarodkowania obszaru wzrostu, te obszary z czasem staną się tak zwaną strefą związków (białą warstwą). Strefa ta jest bardzo twarda oraz krucha i zazwyczaj obejmuje dwie fazy, a mianowicie azotek ϵ -Fe₂₋₃N oraz γ' -Fe₄N. Strefa związków (azotków) nie przenika do podłoża, ale powstaje bezpośrednio przy

powierzchni i pod wpływem czasu, temperatury i składu atmosfery staje się bardziej zwarta. Pod białą warstwą występuje strefa dyfuzyjna, zwana też strefą azotowania wewnętrznego. Ta strefa, w przypadku azotowania stali poddanej wcześniej ulepszeniu cieplnemu, składa się z sorbitu azotowego z wydzieleniami azotków γ' -Fe₄N. W przypadku azotowania czystego żelaza byłby to t.zw. ferryt azotowy. Obszar poniżej strefy dyfuzyjnej to materiał podłoża, w przypadku ulepszonej cieplnie stali – sorbit (wysoko odpuszczony martenzyt). Azotki zaczynają się formować począwszy od zarodkowania fazy γ' -Fe₄N, niemal natychmiast po kontakcie powierzchni z atmosferą azotującą o odpowiednio dużym potencjale azotującym (Rys. 2.2). Ten proces zarodkowania przebiega i trwa aż do kolejnego zarodkowania fazy ϵ -Fe₂₋₃N przy powierzchni przedmiotu. Dyfuzja azotu jest znacznie wolniejsza w strefie związków niż w strefie dyfuzyjnej, składającej się z ferrytu azotowego w przypadku azotowania czystego żelaza [3].



Rys. 2.2. Schemat zarodkowania azotków na powierzchni czystego żelaza [3]

Azotki charakteryzują się bardzo dużą twardością. Azot wprowadzany jest do podłoża na głębokość określoną przez dyfuzję azotu oraz jego reakcję z pierwiastkami stopowymi.

Azotowanie stali jest zatem procesem kontrolowanym przez dyfuzję, który obejmuje kilka zjawisk na powierzchni i pod powierzchnią, a mianowicie:

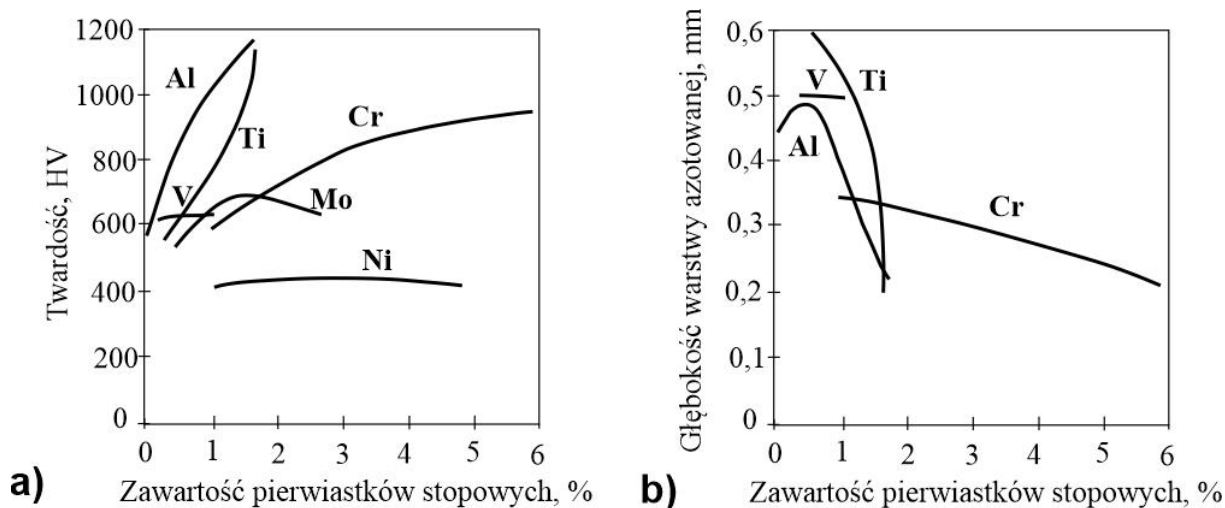
- reakcje pomiędzy ośrodkiem azotującym, a powierzchnią w celu wytworzenia reaktywnych (wolnych) atomów azotu,
- dyfuzję aktywnych atomów azotu do wnętrza materiału, w wyniku której powstaje strefa dyfuzyjna;
- reakcje azotu w strefie dyfuzyjnej z pierwiastkami stopowymi skutkujące tworzeniem dyspersyjnych azotków, powodujących utwardzenie wydzieleniowe,
- reakcje chemiczne na powierzchni z wytworzeniem strefy związków (azotków żelaza).

Proces azotowania wymaga względnie niskiej temperatury, w zakresie od 500°C do 650°C. Wybór temperatury procesu zależy od temperatury odpuszczania stali [2]. Temperatura azotowania powinna być o ok. 30°C niższa od temperatury odpuszczania, żeby azotowanie nie powodowało zmian wymiarowych azotowanych części. Temperatura wyższa od temperatury odpuszczania powodowałaby dalsze przemiany w rdzeniu, a zmiana udziału objętościowego faz skutkowałaby zmianami wymiarowymi. Twardość rdzenia zależy od czasu i temperatury procesu. Najważniejsze jest utrzymanie twardości rdzenia dla otrzymania odpowiednich właściwości. Dyfundujący azot ma silne powinowactwo do żelaza w podwyższonych temperaturach. Im wyższa temperatura, do której stal jest nagrzewana tym szybciej i na większą głębokość zachodzi dyfuzja azotu. Proces azotowania w porównaniu do innych procesów nie jest uzależniony od krytycznej szybkości chłodzenia, ponieważ jest przeprowadzany po obróbce cieplnej. Azotowanie jest procesem względnie niskotemperaturowym i po procesie materiał schładzany jest stosunkowo wolno, co zmniejsza ryzyko wystąpienia gradientowych zmian termicznych na przekroju azotowanych części. Proces azotowania oferuje zatem: zmniejszone odkształcenia, czystość powierzchni, skrócony końcowy czas obróbki i lepszą stabilność wymiarową [3, 6].

Wiele czynników wpływa na tworzenie się warstwy azotowanej. Warstwa wzrasta wraz czasem i temperaturą procesu, ale wzrost warstw wytwarzanych na stalach niestopowych (węglowych) różni się od tych wytwarzanych na stalach stopowych. Ponadto, wzrost strefy związków i strefy dyfuzyjnej przebiega inaczej. W przypadku strefy związków (azotków)

zakłada się stały gradient stężenia azotu, niezależny od czasu. W związku z tym w modelowaniu wzrostu strefy związków powszechnie stosuje się I prawo Ficka. W przypadku strefy dyfuzyjnej (strefy azotowania wewnętrznego) do opisu kinetyki wzrostu stosowane jest II prawo Ficka ze względu na zmienny w czasie gradient stężenia azotu. Poniżej strefy związków w temperaturze azotowania azot rozpuszcza się w żelazie α i reaguje z pierwiastkami stopowymi takimi jak aluminium, molibden, chrom, wolfram, wanad i krzem, jeśli występują one w stali. Wszystkie te pierwiastki stopowe tworzą azotki. Dyfundujący azot będzie reagować z tymi pierwiastkami, które z łatwością utworzą stabilne azotki. Wynikowa twardość tej strefy jest zatem zależna od zawartości dodatków stopowych. Aluminium i tytan dają nieporównywalnie większy wzrost twardości przy stosunkowo małym udziale procentowym w stali. Aluminium sprzyja tworzeniu się fazy w postaci $(\text{Fe,Al})_4\text{N}$ [7]. Zasadniczo maksymalna dopuszczalna zawartość aluminium w stali to ok. 1,5 %. Zawartość powyżej 1% prowadzi do pęknięcia powierzchni. Molibden tworzy stabilne azotki w temperaturze azotowania i zmniejsza ryzyko kruchości powierzchni. Chrom będzie również tworzyć stabilne azotki w temperaturze azotowania. Pozytywną stroną jego występowania są zwykle wysokie twardości powierzchni. Wanad w azotowanej stali również sprzyja tworzeniu stabilnych azotków. Wolfram umożliwi zachowanie twardości w wysokich temperaturach pracy. W zależności od zawartości wolframu i ogólnego składu chemicznego azotowana stal może pracować do temperatury ok. 590 °C w warunkach intensywnego zużycia przy braku znaczącej utraty twardości powierzchni. Obecność krzemu oddziałuje korzystnie na właściwości warstwy, chociaż zwykle jest uznawany za utleniacz lub stabilizator. Wszystkie stale można azotować. Stale które zawierają powyższe pierwiastki stopowe z łatwością utworzą stabilne azotki. Najbardziej rozpowszechnione stale do azotowania zawierają Al, Cr i ewentualnie Mo, który zabezpiecza przed kruchością odpuszczania [1]. Można azotować stal niestopową (węglową), a nawet czyste żelazo. Jednak strefa związków będzie znacznie grubsza dla stali stopowej, niezależnie od zawartości węgla, ponieważ azotki utworzone przez pierwiastki stopowe będą zawierać więcej azotu niż te utworzone z żelazem. Ponadto twardość azotków żelaza będzie znacznie mniejsza. Jednym z najtrudniejszych zadań w przypadku azotowania jest dobór stali do środowiska pracy azotowanych części, które zapewni nie tylko korzystne właściwości warstwy azotowanej, ale proces azotowania będzie również opłacalny, łatwy do przeprowadzenia i funkcjonalny. Wpływ zawartości pierwiastków stopowych na

twierdź oraz na głąbokość warstwy azotowanej przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2.3a i 2.3b [6].



Rys. 2.3. Wpływ zawartości pierwiastków stopowych: a) na twierdź warstwy, b) na głąbokość warstwy azotowanej [6]

Najważniejsze właściwości warstw wytwarzanych w procesie azotowania to ich duża twierdź, odporność na zmęczenie, zużycie przez tarcie, korozję oraz erozję kawitacyjną. Warstwy azotowane swą trwałość zachowują w zakresie 500-600 °C, a krótkotrwałą nawet w wyższej temperaturze. Za grubość warstwy azotowanej uznaje się głąbokość strefy od powierzchni do miejsca o minimalnej umownej twierdź, która w zależności od grubości materiału azotowanego zawiera się w granicach od 300-600 HV [3]. Bardzo istotnym efektem procesu azotowania jest zwiększenie odporności na korozję i odporności na zużycie ściernie [8]. Odporność na korozję azotowanych stali nierdzewnych będzie zmniejszone z powodu uszkodzenia bariery w postaci tlenku chromu tworzącego się na powierzchni, co umożliwi dyfuzję azotu do stali. Chrom ma duże powinowactwo do tlenu łatwo tworząc na powierzchni stali nierdzewnej tlenek chromu, który działa jako bariera dla azotowania. Aby nastąpiła dyfuzja, powierzchnia musi być aktywowana przez usunięcie warstwy tlenków, co w efekcie zmniejsza odporność na korozję. Chociaż azotowanie poprawia odporność korozyjną stali niskostopowych, to ta poprawa nie jest trwała. Ostatecznie następuje degradacja lub powstają wżery, które co prawda pojawiają się nie tak szybko, jak w przypadku stali niepoddanej azotowaniu. Odporność korozyjna azotków zależy od czynników związanych z ich strukturą.

Odporność na korozję może być zwiększona przez dodatkową obróbkę powierzchni azotowanej, na przykład impregnację inhibitorem rdzy na bazie ropy naftowej, utlenianie lub polerowanie [8]. Takie operacje są konieczne, gdy powierzchnia charakteryzuje się dużą porowatością. Wadą tych metod jest to, że zwiększają one koszty procesu. Możliwe jest wytworzenie warstw z ograniczoną grubością strefy związków, czy też wytworzenie warstw tylko ze strefą azotków γ' -Fe₄N, która nie jest porowata, ma zadowalającą odporność na korozję i nie wymaga dalszych procesów utleniania i impregnacji [9].

Azotowaniu poddaje się stale specjalne przeznaczone do azotowania oraz stale tradycyjne do ulepszania cieplnego, do nawęglania, nierdzewne, kwasoodporne oraz narzędziowe. Ze względu na rosnące wymagania należy kontrolować wzrost strefy azotowania wewnętrznego (strefy dyfuzyjnej) i warstwy azotków przy powierzchni [10]. Została też opracowana metoda nitro-utleniania dla stali szybko tnących, polegająca na azotowaniu w atmosferze składającej się z mieszaniny amoniaku i pary wodnej w zakresie temperatur 500-600 °C. Na powierzchni uzyskuje się strefę tlenków, a głębiej strefę wzbogaconą w azot, co powoduje zwiększenie trwałości narzędzi poprzez połączenie odporności na zużycie i odporności na działanie czynników korozyjnych [8].

2.2 AZOTOWANIE GAZOWE

Azotowanie gazowe należy do najpowszechniej stosowanych procesów obróbki cieplno-chemicznej. Bardzo dobrze znane jest azotowanie tradycyjne z bardzo ograniczoną kontrolą kinetyki wzrostu warstwy. W azotowaniu gazowym źródło azotu pochodzi z rozkładu amoniaku dostarczanego z zewnątrz do komory lub retorty urządzenia grzewczego [11]. W zakresie temperatury procesu azotowania 500-590 °C amoniak dysocjuje wytwarzając azot, przy czym obecność żelaza działa katalitycznie na tą reakcję. Efekt azotowania atmosfery azotującej jest określany przez stopień dysocjacji amoniaku, przy czym duża wartość tego parametru zawsze wskazuje na stan bliski równowagi, przy której efekt azotowania jest niewielki. Stopień rozpadu amoniaku zależy od temperatury i w praktyce najczęściej ustala się na poziomie ok. 30 % (pozostaje ok 70 % amoniaku niezdisocjowanego). Reakcja dysocjacji amoniaku jest połączona ze zwiększeniem ilości cząstek (atomów), a więc ze wzrostem ciśnienia. Wzrost ciśnienia powoduje przesunięcie równowagi w kierunku na lewo, czyli tworzenia się cząstek niezdisocjowanego NH₃. Natomiast zmniejszenie ciśnienia

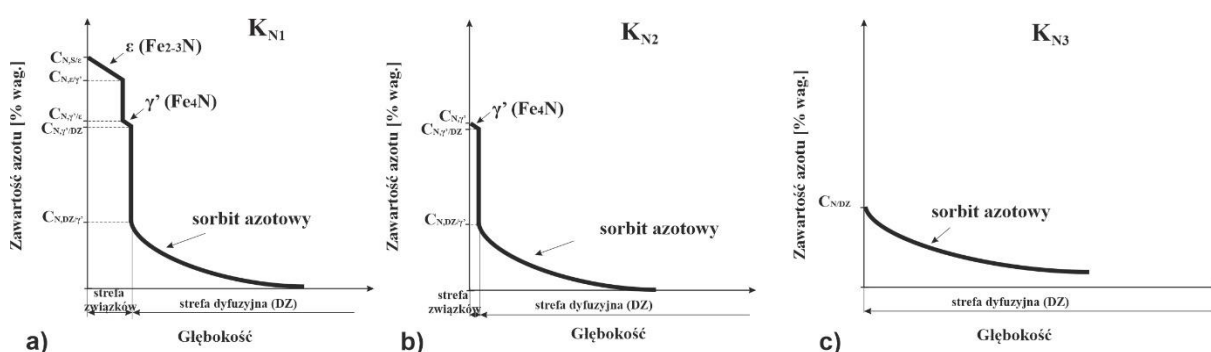
spowoduje przesunięcie równowagi w kierunku dysocjacji amoniaku. W dysocjacji, dwie cząsteczki amoniaku dysocjują na jedną cząsteczkę azotu i trzy cząsteczki wodoru, co przedstawiono równaniem (2.1). Amoniak jest wprowadzany do pieca w sposób ciągły, przez co odnawia się stale zawartość azotu w przestrzeni pieca [3].



W procesie azotowania gazowego stosuje się amoniak, ponieważ techniczny azot cząsteczkowy nie dysocjuje w wolny azot w temperaturze procesu, a w takim przypadku adsorpcja azotu na powierzchni i jego dyfuzja w głąb stali nie zajdzie. Nagrzana do temperatury azotowania powierzchnia będzie działać jako katalizator rozkładu amoniaku. Pod warunkiem spełnienia wszystkich odpowiednich warunków, azot jest adsorbowany na powierzchni i zaczyna dyfundować w głąb stali w tempie określonym przez temperaturę procesu. Aktywność azotu na powierzchni jest kontrolowana przez potencjał azotowy K_N , który jest znany jako termodynamiczny parametr kontrolny dla azotowania gazowego przedstawiony następującą zależnością [4]:

$$K_N = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1,5}} \quad (2.2)$$

Gdzie: K_N – potencjał azotowy [$\text{atm}^{-0.5}$], p_{NH_3} – ciśnienie cząstkowe amoniaku [atm], p_{H_2} – ciśnienie cząstkowe wodoru [atm].

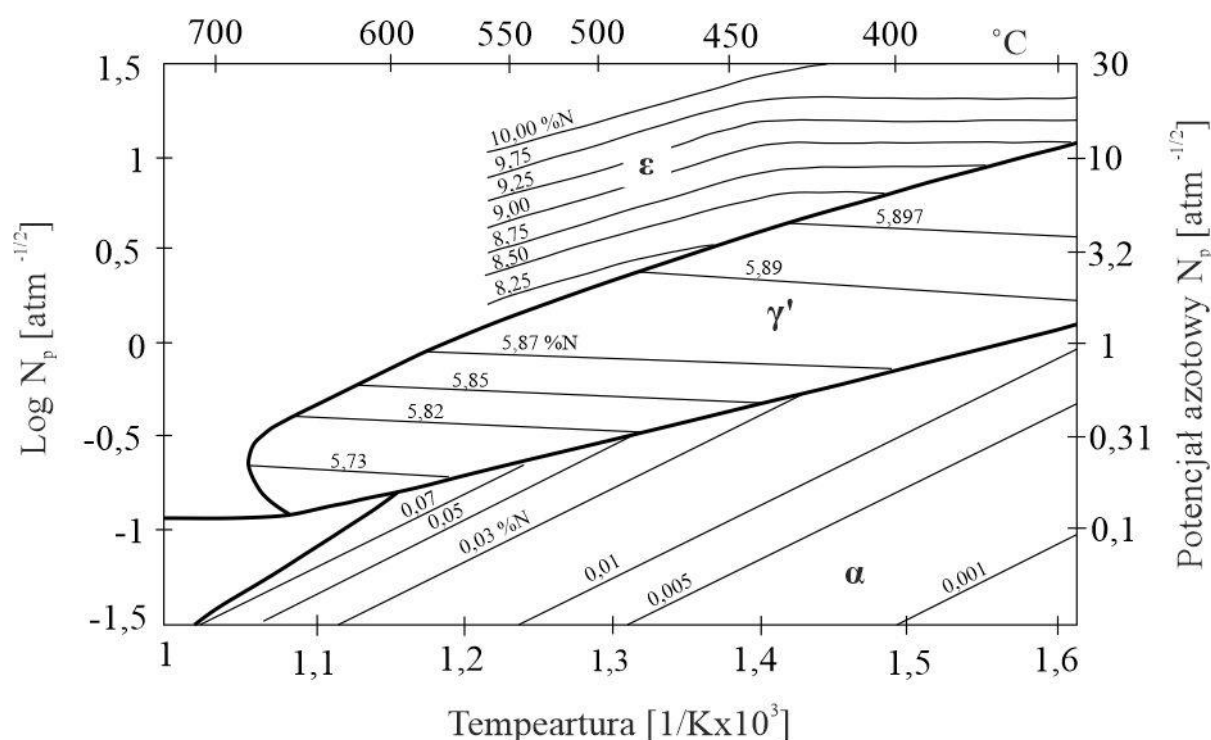


Rys. 2.4. Schemat tworzenia się warstw azotowanych na stali w zależności od zawartości azotu otrzymywanej przy różnych potencjałach azotowych: K_{N1} (a), K_{N2} (b), K_{N3} (c); $K_{N1} > K_{N2} > K_{N3}$

Kontrola potencjału azotowego pozwala na tworzenie przewidywalnych struktur w warstwie azotowanej materiału obrabianego. Przy stosowaniu stałego potencjału azotowego, jego większe wartości skutkują większym stężeniem azotu na powierzchni stali i bardziej stromymi gradientami stężeń. Doprowadza to do wytworzenia strefy związków,

składającej się z azotków ϵ -Fe₂₋₃N o dużej porowatości i γ' -Fe₄N (Rys. 2.4a). Mniejsze wartości potencjału skutkują mniejszym stężeniem azotu przy powierzchni i pozwalają na wytwarzanie warstw azotowanych tylko ze strefą azotków γ' -Fe₄N i strefą dyfuzyjną (Rys. 2.4b) lub też bez strefy związków, a więc wyłącznie ze strefą dyfuzyjną (Rys. 2.4c), która w przypadku stosowania ulepszenia cieplnego przed azotowaniem składa się głównie z sorbitu azotowego z możliwymi wydzieleniami azotków γ' . Należy jednak nadmienić, że prowadzenie procesu azotowania gazowego przy stałym potencjale azotowym w celu pozbycia się ze strefy związków porowatych azotków ϵ -Fe₂₋₃N i otrzymanie warstw azotowanych o odpowiedniej grubości wymaga znacznego wydłużenia czasu procesu.

Kontrola potencjału azotowego daje możliwość wytwarzania utwardzonych warstw o różnej mikrostrukturze właściwościach [7]. Badania nad równowagą termodynamiczną w układzie żelazo-azot-wodór jako jeden z pierwszych prowadził Lehrer [9]. Na podstawie uzyskanych wyników określił granice występowania poszczególnych faz azotków żelaza w zależności od temperatury i składu gazowych mieszanin amoniakalno-wodorowych i sporządził t.zw. diagram Lehrera (rys. 2.5). Wykres Lehrera pomaga nam w kontrolowaniu warstwy, którą chcemy otrzymać na czystym żelazie. Przedstawia zmianę potencjału azotowego w zakresie temperatury 360-600 °C, która ma istotne znaczenie dla azotowania stali [7, 9, 12, 13]. Zależnie od temperatury i potencjału azotowego można uzyskać warstwy z fazami ϵ i γ' , jak i bez fazy ϵ [9]. Kontrolowanie warstw azotowanych jest możliwe dzięki zmianom wartości potencjału w okresie nagrzewania oraz podczas procesu, które można odczytać z wykresu Lehrera tak, aby były zbliżone do granicznych wartości potencjału, między obszarem faz α - γ' i γ' - α . Z wykresu Lehrera można wnioskować, jaka faza będzie tworzyła strefę przypowierzchniową warstwy azotowanej oraz określać stężenie azotu na jej powierzchni w zależności od potencjału azotowego atmosfery azotującej i stosowanej temperatury. Widoczne jest, że im większy jest potencjał azotowy, tym większe jest powierzchniowe stężenie azotu w fazach α , γ' i ϵ . Przy małym potencjale azotowym w zakresie fazy α powstawać będzie na czystym żelazie wyłącznie warstwa jednofazowa α , przy potencjale w zakresie fazy γ' - warstwa 2-strefowa $\gamma'+\alpha$, a przy potencjale azotowym w zakresie fazy ϵ - warstwa 3-strefowa $\epsilon+\gamma'+\alpha$ [7, 13, 14].



Rys. 2.5. Wykres Lehrera [9]

Proces azotowania gazowego stali można symulować za pomocą modelu wzrostu strefy związków (azotków). Można założyć wzrost strefy związków jako przesunięcie granicy między nią a strefą dyfuzyjną, gdy na tej granicy zakłada się równowagę. Potencjał azotowy można uznać za zdolność atmosfery azotującej do azotowania, od jego wartości zależy stężenie azotu na powierzchni materiału w zadanej temperaturze. Udowodniono, że istnieje bezpośrednia korelacja między potencjałem azotowym, a stężeniem azotu na powierzchni materiału. Schemat budowy warstwy azotowanej w zadanej temperaturze i przy potencjale azotowym, który umożliwia tworzenie fazy ϵ i γ' przedstawiono w pracach [12, 14, 15] w przypadku azotowania czystego żelaza. Schemat ten różni się od schematu przedstawionego dla stali (Rys. 2.4a) jedynie składem fazowym strefy dyfuzyjnej, w której zamiast sorbitu azotowego występuje ferryt azotowy α .

Porównując stal węglową oraz stal stopową można stwierdzić, że stężenie azotu w strefie dyfuzyjnej jest większa dla stali stopowej, podobnie jak twardość tej strefy, głównie z powodu większego udziału azotków γ' . Sformułowano wiele modeli symulowania procesów azotowania stali węglowej i stopowej [12, 14, 16] na podstawie wykresu Lehrera oraz podobnych wykresów, które opracowano za pomocą obliczeń. Na podstawie analizy

symulacji z przyjętymi założeniami można stwierdzić, że pierwiastki stopowe sprzyjają tworzeniu się azotków w strefie dyfuzyjnej i strefie związków. W wyniku powstawania azotków stopowych znacznie zwiększa się stężenie azotu, lecz zmniejsza się efektywność dyfuzji azotu w strefie dyfuzyjnej. Modele takie pozwalają określić wpływ termodynamiki i kinetyki procesu azotowania na mikrostrukturę wytwarzanych warstw, co umożliwia analizę wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych [12].

Opisano zjawiska fizykochemiczne występujące w przestrzeni, w której zachodzi azotowanie gazowe, prowadzące do wytworzenia warstwy azotowanej. Pierwszy obszar to warstwa gazu, która jest odpowiedzialna za transport gazowych składników w kierunku azotowanej powierzchni. Drugi obszar to również warstwa gazu, w którym transport gazowych składników odbywa się równoległe do azotowanej powierzchni. Trzeci obszar to powierzchnia elementu azotowanego, na której zachodzą reakcje chemiczne i procesy fizykochemiczne prowadzące do wytworzenia warstwy azotowanej i decydujące o jej składzie chemicznym, fazowym oraz strukturze [17].

Analizując wyniki pracy [9] oraz porównując badania grubości strefy porowatej z wynikami analizy rentgenowskiej stwierdzono, że występowanie strefy porowatej nie zawsze jest związane wyłącznie z obecnością azotków ϵ . Strefa porowata może pojawić się także w jednofazowych strefach związków o składzie azotków γ' . Podobne wnioski sformułowano w wielu innych pracach, które wykazały, że w temperaturze powyżej 570 °C pory mogą się rozwinąć w wyniku ponownej kombinacji atomów azotu (N) i tworzenia molekularnego azotu (N₂) [9]. Jednocześnie stwierdzono, że możliwe jest wytworzenie na stalach 40HM i 38HMJ bardzo twardej warstwy azotowanej, w której strefa związków nie występuje [18], a zatem problem porowatości znika. Można zauważyć, że grubość strefy związków zwiększa się ze wzrostem temperatury azotowania. Warstwy bez strefy porowatej można uzyskać przy temperaturach azotowania do 580 °C, niezależnie od tego, czy atmosfera azotująca składająca się z amoniaku i produktów jego dysocjacji jest rozcieńczana azotem, czy jest to wyłącznie mieszanina amoniaku i produktów jego dysocjacji [10]. Kiedy temperatura azotowania osiąga 590 °C, warstwy zawierają strefę porowatą niezależnie od sposobu wytwarzania atmosfery [10]. Mechanizm powstawania porów i wpływ dodatków stopowych oraz granic ziaren w materiale azotowanym na rozwój porów przedstawiono w pracy [19].

Zmiana ciśnienia procesu azotowania gazowego ma również wpływ na wytwarzaną warstwę azotowaną. W konwencjonalnym azotowaniu gazowym ciśnienie wynosi ok. 1 atm. Zwiększenie ciśnienia powoduje znaczne przyspieszenie kinetyki procesu azotowania gazowego i sprzyja szybszemu tworzeniu się warstw [20]. Warstwy uzyskane pod ciśnieniem 6 atm w ciągu zaledwie 5 h wykazują lepszą odporność na ścieranie, a ich grubość jest zbliżona do tej otrzymywanej w wyniku konwencjonalnego azotowania, co skutkuje większą wydajnością produkcji i mniejszymi kosztami w zastosowaniach przemysłowych [21].

Zależnie od zastosowanego materiału podłoża warstwy azotowane mogą się znacznie różnić. Inny skład fazowy strefy azotków żelaza występuje na stali w porównaniu z żelazem. Dodatkowo, zmienia się on w trakcie procesu. Może to czasem skutkować zaburzeniami równowagi stężenia azotu na granicy między strefą azotków żelaza a strefą dyfuzyjną. W efekcie ma to wpływ na kinetykę wzrostu warstwy. Ewolucja składu fazowego strefy związków, niezależnie od stosowanego potencjału azotowego i temperatury azotowania, przyczynia się istotnie do kinetyki wzrostu strefy dyfuzyjnej [22].

Wytwarzanie warstw azotowanych o kontrolowanym składzie fazowym i chemicznym oraz o pożądanej grubości umożliwiają t.zw. **regulowane procesy azotowania gazowego**. Procesy takie realizowane są przy zmiennym potencjale azotowym, regulowanym przy pomocy doboru odpowiedniego składu chemicznego atmosfery. Ich podstawy zostały opracowane przez ś.p. prof. Jana Tacikowskiego i ś.p. prof. Jana Zyśka na początku lat 80-tych ubiegłego wieku w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Metoda ta znana była wtedy jako proces o nazwie NITREG. Dzięki odpowiedniej regulacji potencjału azotowego atmosfery podczas azotowania gazowego można otrzymywać na stalach warstwy azotowane ze strefą związków (azotków) o pożądanym składzie fazowym i strefą dyfuzyjną lub bez strefy związków, wyłącznie ze strefą dyfuzyjną, zwaną też strefą azotowania wewnętrznego. Na początku rozwoju regulowanego azotowania gazowego potencjał azotowy regulowano w ten sposób, że stopniowo zmieniano skład chemiczny stosowanych atmosfer, żeby uzyskać stopniowe zmniejszanie wartości potencjału. W miarę rozwoju technik komputerowych regulacja potencjału azotowego przeszła prawdziwą rewolucję. Zastosowanie tych technik, a także pojawienie się w instalacjach gazowych przepływomierzy i zaworów masowych umożliwia dziś ciągłą zmianę potencjału azotowego podczas procesu.

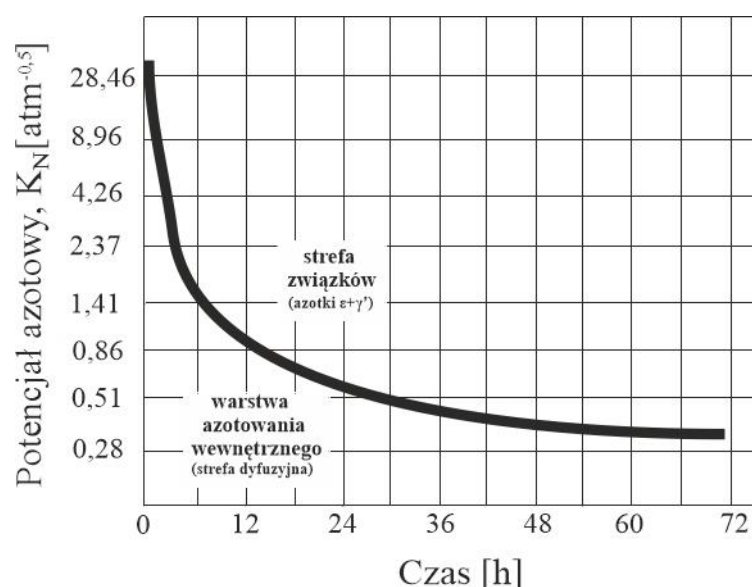
Obecnie dość powszechnie stosuje się metody numeryczne do symulacji (przewidywania) zmian potencjału azotowego podczas regulowanego azotowania gazowego w celu kontrolowania składu fazowego i kinetyki wzrostu warstw azotowanych [23]. W kolejnych pracach [24, 25] rozwijano eksperymentalno-teoretyczne modele procesu azotowania w celu ułatwienia symulacji kinetyki wzrostu warstwy. Opracowano system automatycznej kontroli procesu azotowania, w którym blok kontrolujący główne parametry procesu, tj. temperaturę, skład i natężenie przepływu atmosfery azotującej, działa na podstawie przebiegu zmian sygnału rejestrowanego przez czujnik magnetyczny w czasie, odwzorowując wzrost warstwy azotowanej [24, 25].

Regulowane azotowanie gazowe umożliwiło wytwarzanie warstw azotowanych ze strefą związków o ograniczonym udziale kruchej i porowatej fazy ϵ (azotek Fe_{2-3}N) lub ze strefą związków zawierającą wyłącznie fazę γ' (azotek Fe_4N), a także warstw azotowanych bez strefy związków (wyłącznie ze strefą dyfuzyjną) w stosunkowo krótkim czasie. Powtarzalność składu fazowego warstw azotowanych oraz łatwa kontrola ich kinetyki wzrostu jest również ważną cechą regulowanego azotowania gazowego. Istota procesu polega na stosowaniu maksymalnie dużego potencjału azotowego w ograniczonym czasie. Duży potencjał azotowy powoduje duży strumień azotu z atmosfery do materiału azotowanego, co wpływa w istotny sposób na skrócenie czasu azotowania. Stosowany przez odpowiednio długi czas doprowadziłby do występowania strefy azotków $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. Jednak przy ograniczonym czasie jego stosowania faza ta nie powstanie, ponieważ nie pozwoli na to kinetyka procesu, tzn. nie zostanie w tym czasie osiągnięte odpowiednie stężenie azotu przy powierzchni, które pozwoliłoby na tworzenie się azotków ϵ . Przy odpowiednim doborze przebiegu zmian potencjału azotowego w czasie, tj. przy jego odpowiednim zmniejszaniu, możliwe jest:

- kontrolowanie grubości i składu fazowego strefy związków łącznie z jej częściowym lub całkowitym wyeliminowaniem – możliwe jest wytwarzanie strefy związków zawierającej wyłącznie azotki γ' lub wytwarzanie warstwy azotowanej bez strefy związków,
- zminimalizowanie czasu wytwarzania warstwy azotowanej, dzięki prowadzeniu procesu przy potencjale azotowym blisko granicy wytwarzania azotków ϵ (strefa

związków zawierająca wyłącznie azotki γ') lub blisko granicy wytwarzania strefy związków (warstwa azotowana składająca się wyłącznie ze strefy dyfuzyjnej).

Na rysunku 2.6 przedstawiono zmiany granicznego potencjału azotowego powodującego wyeliminowanie strefy związków ze struktury warstwy podczas regulowanego azotowania gazowego [26]. Przy tak prowadzonym procesie azotowania powstaje wyłącznie strefa azotowania wewnętrznego (strefa dyfuzyjna).



Rys. 2.6. Zmiany granicznego potencjału azotowego powodującego wyeliminowanie strefy związków ze struktury warstwy podczas regulowanego azotowania gazowego (powstaje wyłącznie strefa dyfuzyjna) [26]

Ze względu na rosnące wymogi ekonomiczne i ekologiczne ważnym aspektem procesów azotowania gazowego jest zużycie gazów. Procesy, które charakteryzują się zmniejszonym zużyciem gazów w porównaniu do azotowania konwencjonalnego, to m.in.: metoda ZeroFlow [11, 27, 28] oraz NITREG [5, 8-10, 17, 18, 26, 29, 30]. Istnieje kilka czynników wpływających na zużycie amoniaku i emisję gazów procesowych, a mianowicie: temperatura, potencjał azotowy atmosfery, reakcja dysocjacji amoniaku na powierzchni azotowanego wsadu, budowa fazowa warstwy i jej grubość, rodzaj atmosfery stosowanej do azotowania, wielkość powierzchni wsadu, szybkość obrotów wentylatora oraz materiał retorty. Na niektóre z tych czynników trudno oddziaływać, na inne można w jakimś stopniu wpływać. O zużyciu gazów decyduje iloraz ciśnień cząstkowych NH_3 i H_2 , nazywanym potencjałem azotowym i obliczany zgodnie z zależnością (2.2). Zużycie to rośnie ze wzrostem potencjału

azotowego, co jednocześnie przyspiesza wzrost warstwy. Podwyższenie temperatury procesu wymaga większego dopływu NH_3 , aby zapewnić wymagany potencjał azotowy. Potencjał azotowy ściśle determinuje budowę fazową warstwy, również kinetykę jej wzrostu. Można założyć że zużycie gazów jest ściśle związane z budową fazową warstwy azotowanej [27].

Należy przestrzegać szeregu parametrów i kontrolować je, żeby skutecznie przeprowadzić proces azotowania gazowego. Większość z tych parametrów można kontrolować za pomocą stosunkowo prostego oprzyrządowania i łatwych do zastosowania metod. Przykładowe parametry procesu azotowania gazowego to: temperatura procesu, czas, natężenie przepływu gazów, czy potencjał azotowy atmosfery. Wszystkie te parametry powinny być odpowiednio dobrane w celu otrzymania warstwy azotowanej o pożądanym składzie fazowym oraz zminimalizowania odkształceń azotowanych części. Do procesów regulowanego azotowania gazowego można zaliczyć wiele metod, ale do najbardziej rozpowszechnionych i stosowanych należą: proces dwustopniowy, a także metody NITREG oraz ZeroFlow. Niektóre z tych procesów, jak np. metoda ZeroFlow, okazały się być jeszcze bardziej oszczędne w zużyciu gazów z uwagi na fakt okresowego wstrzymywania dopływu amoniaku do komory roboczej pieca.

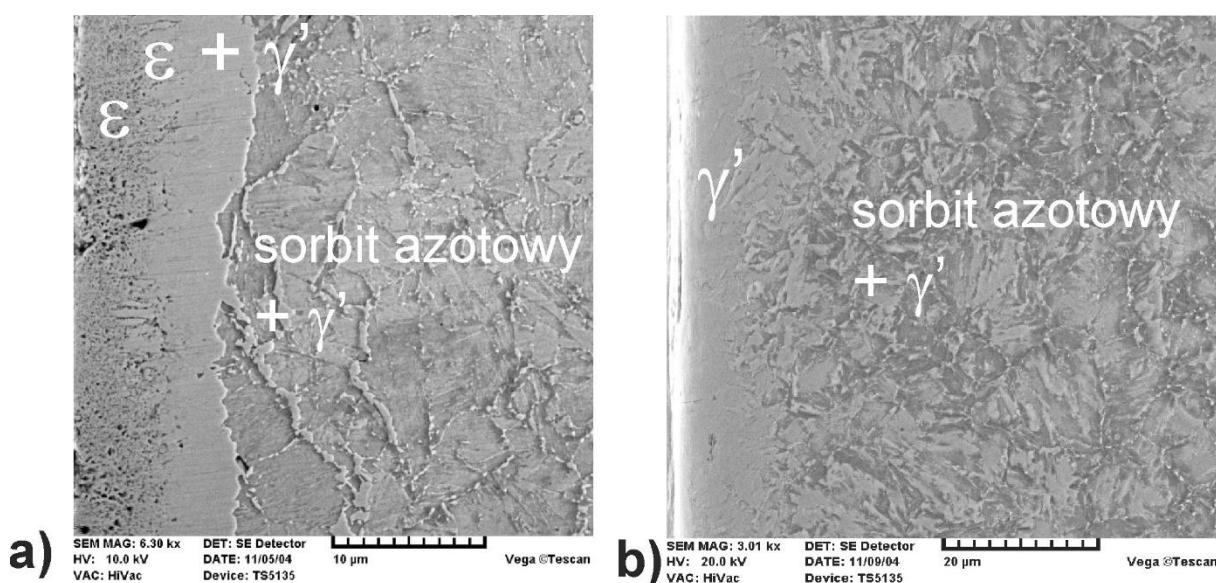
Proces dwustopniowy, najprostsza z tych metod, pozwala w pewnym zakresie na kontrolowanie składu fazowego warstwy azotowanej. Celem tego procesu jest zmniejszenie grubości strefy związków bezpośrednio przy powierzchni stali przez zmniejszenie potencjału azotowego w podwyższonej temperaturze. Proces ten obejmuje dwuetapową procedurę. Pierwszy etap charakteryzuje się intensywną atmosferą azotującą, a mianowicie dużym potencjałem azotowym i realizowany jest w niższej temperaturze, ok. 500 °C. W drugim etapie następuje zwiększenie temperatury do ok. 560 °C oraz zmniejszenie intensywności atmosfery azotującej, czyli zmniejszenie potencjału azotowego [8, 10]. Pierwszy etap procesu zapewnia szybkie tworzenie strefy związków (azotków), tj. szybkie nasycenie warstwy wierzchniej azotem i wytworzenie cienkiej kilku mikrometrowej warstwy azotków żelaza. Drugi etap ma na celu rozbudowę strefy azotowania wewnętrznego (strefy dyfuzyjnej), dla której źródłem azotu jest warstwa azotków żelaza i atmosfera azotująca [10]. W tym czasie strefa związków przy powierzchni tylko nieznacznie wzrasta. Efektem jest stosunkowo cienka warstwa azotków żelaza przy powierzchni. Celem drugiego etapu procesu jest zmniejszenie

ilości azotu adsorbowanego na powierzchni azotowanego materiału i zapewnienie szybszej jego dyfuzji w głąb poprzez podwyższenie temperatury procesu.

Regulowane azotowanie gazowe za pomocą metody NITREG umożliwia regulację potencjału azotowego podczas procesu azotowania łącznie z etapem nagrzewania. Zastosowanie atmosfer azotujących o mniejszej intensywności (mniejszym potencjale azotowym) wpływa korzystnie z punktu widzenia morfologii warstwy azotków żelaza na powierzchni przez ograniczenie jej porowatości, jednak spowalnia kinetykę tworzenia się tej warstwy. W celu całkowitego wyeliminowania warstwy azotków żelaza na powierzchni stali trzeba zwrócić szczególną uwagę na okres nagrzewania, ponieważ przy intensywnych atmosferach azotujących warstwy azotków żelaza tworzą się już w temperaturze 400 °C [5]. Można w świadomy sposób wpływać na skład fazowy warstwy azotków. Stosując intensywną atmosferę azotującą, można uzyskać dużą zawartość fazy ϵ rzędu 80 % przy jednocześnie intensywnej kinetyce wzrostu warstwy azotków oraz znacznym rozroście strefy porowatej, która może być korzystna przy wytwarzaniu warstw antykorozyjnych przeznaczonych do impregnacji. Wraz z obniżeniem intensywności atmosfery azotującej następuje wzrost fazy γ' w warstwie azotków żelaza (strefie związków), przy jednoczesnym spowolnieniu kinetyki wzrostu tej strefy. W przypadku całkowitego wyeliminowania warstw azotków żelaza należy obniżyć intensywność atmosfery azotującej już w niskiej temperaturze, począwszy od 400 °C. Należy przy takim procesie tak dobrać zmiany składu atmosfery azotującej, aby nie tworzyła się warstwa azotków żelaza, a jednocześnie została zachowana dobra kinetyka tworzenia się warstwy dyfuzyjnej o wysokiej twardości [5, 18].

W trakcie regulowanego azotowania gazowego potencjał azotowy stopniowo zmniejsza się w celu kontrolowania kinetyki wzrostu warstwy, w szczególności w celu zmniejszenia grubości strefy związków bez znacznego zwiększania czasu trwania procesu. Zmiana potencjału azotowego ma wpływ na mikrostrukturę warstwy azotowanej. Regulowane azotowanie gazowe pozwala na wytworzenie warstwy azotowanej o żądanym składzie fazowym. Mikrostruktura może zawierać strefę związków $\epsilon + (\epsilon + \gamma')$ o ograniczonej grubości w porównaniu z konwencjonalnym azotowaniem gazowym. W związku z tym można w innym procesie wytworzyć warstwy azotków składające się ze strefy $\epsilon + \gamma'$ o mniejszej zawartości porowatej strefy ϵ . Kolejny typ warstwy charakteryzuje się występowaniem tylko azotków żelaza γ' w strefie związków. Możliwe jest również wytworzenie warstwy bez strefy

związków składającej się tylko ze strefy dyfuzyjnej [23, 29]. Przykłady mikrostruktur otrzymywanych w efekcie regulowanego azotowania gazowego po uprzednim ulepszeniu cieplnym stali 42CrMo4 pokazano na rysunku 2.7. Regulowane azotowanie gazowe posiada wiele zalet, jak na przykład powtarzalność składu fazowego warstw azotowanych, a także łatwą kontrolę kinetyki wzrostu. Proces ten jest także atrakcyjny ze względu na jego relatywnie dużą wydajność przy niskich kosztach [7, 9].



Rys. 2.7. Mikrostruktura warstwy azotowanej wytworzonej na stali 42CrMo4 w procesach regulowanego azotowania gazowego: warstwa ze strefą związków $\varepsilon + (\varepsilon + \gamma')$ i strefą dyfuzyjną (a); warstwa ze strefą związków γ' i strefą dyfuzyjną (badania własne)

Podczas procesu regulowanego azotowania gazowego stosuje się dwuskładnikowe atmosfery, amoniaku i amoniaku zdysocjowanego ($\text{NH}_3\text{-NH}_{3\text{zdys.}}$) oraz amoniaku i azotu molekularnego ($\text{NH}_3\text{-N}_2$). Możliwe jest również wykorzystanie trójskładnikowych atmosfer ($\text{NH}_3\text{-N}_2\text{-NH}_{3\text{zdys.}}$) [8, 30]. Poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego tych mieszanin i odpowiedniego natężenia ich przepływu przez retortę, wytwarza się warstwy o wymaganej budowie fazowej. Rozcieńczenie NH_3 azotem (N_2) lub amoniakiem zdysocjowanym ($\text{NH}_{3\text{zdys.}}$) prowadzi bowiem do obniżenia podaży azotu atomowego na powierzchni stali, co prowadzi do redukcji powierzchniowego stężenia azotu, a w konsekwencji do ograniczenia wzrostu, a nawet całkowitej redukcji niepożądanych, porowatych i kruchych stref ε lub

ε i γ' [11, 17, 31]. Parametry, które charakteryzują atmosferę azotującą w procesie azotowania gazowego stali to: potencjał azotowy K_N , stopień dysocjacji amoniaku α , rozporządzalność azotu m_{N_2} , procentowy skład gazu w atmosferze oraz natężenie przepływu F_m . Potencjał azotowy opisuje możliwość azotowania z punktu widzenia tworzenia się faz azotowych ε , γ' oraz α w warunkach równowagi stężeń atmosfery z azotowaną powierzchnią. Algorytm jego zmienności w funkcji czasu i temperatury procesu decyduje o składzie fazowym i kinetyce wzrostu warstwy azotowanej. Szybkość dysocjacji jest parametrem opisującym, która część amoniaku musi się rozłożyć dostarczając powstającego azotu niezbędnego do tworzenia się warstwy azotowanej i osiągnięcia równowagi, opisanej potencjałem azotowym. Potencjał azotowy jest powszechnie używany do kontroli kinetyki procesu azotowania. Jego wartość charakteryzuje atmosfery pochodzące z jednego składnika, amoniaku (NH_3), jak również atmosfery dwuskładnikowej pochodzącej z amoniaku rozcieńczonego wstępnie zdysocjowanym amoniakiem ($NH_3-NH_{3dys.}$) lub wodorem (NH_3-H_2). W takich atmosferach można wykorzystać potencjał azotowy, żeby kontrolować nie tylko kinetykę wzrostu warstwy, ale także grubość i skład fazowy azotków żelaza. Z kolei w przypadku atmosfer rozcieńczonych azotem informacja o wartości potencjału azotowego nie jest wystarczająca do pełnej kontroli kinetyki wzrostu warstwy azotowanej, zwłaszcza azotków żelaza. W tym przypadku istotny dodatkowy parametr charakteryzujący atmosferę azotującą to rozporządzalność azotu (m_{N_2}). Ten parametr wiąże szybkość dysocjacji amoniaku z przepływem prędkości dopływającej atmosfery (wprowadzanej do pieca w procesie azotowania) i zawiera informację o ilości azotu (w gramach na minutę) uzyskanej w danych warunkach procesu [30, 31].

2.3 PRZEGLĄD INNYCH TECHNIK AZOTOWANIA

2.3.1 AZOTOWANIE JARZENIOWE

W XX wieku badania w zakresie obróbki cieplno-chemicznej prowadzonej w warunkach wyładowania jarzeniowego stały się bardzo popularne. Metoda ta stosowana jest w odniesieniu do wszystkich procesów obróbki cieplno-chemicznej, przeprowadzanych w formie tradycyjnej, takich, jak: azotowanie, nawęglanie, węgloazotowanie, tlenoazotowanie, jak również borowanie i krzemowanie [3].

Azotowanie jarzeniowe, znane również jako plazmowe lub jonowe, zyskuje coraz szersze zastosowanie. Proces opiera się na tworzeniu plazmy w warunkach próżniowych. Oprócz zapewnienia warstwy azotowanej o zaprojektowanej morfologii, grubości i twardości, istotne jest wytworzenie warstwy w jak najkrótszym czasie. Proces azotowania jonowego polega na zjawisku przepływu prądu między dwoma elektrodami umieszczonymi w zamkniętym środowisku gazowym. W procesie gaz reaktywny do komory roboczej wprowadzany jest przy ciśnieniu 100-1300 Pa, w t.zw. próżni dynamicznej, czyli ciągłego przepływu danej mieszaniny gazowej przez komorę roboczą. Jako atmosfery stosuje się azot z dodatkiem wodoru lub amoniak [3]. Aktywne atomy azotu uzyskuje się poprzez jonizację gazu reaktywnego, zachodzącą w wyniku wyładowania jarzeniowego w specjalnym urządzeniu wyposażonym w reaktor. Azotowane przedmioty podłączone do elektrody ujemnej są katodą, a anodą są ścianki komory roboczej reaktora. W przypadku azotowania przedmiotów o skomplikowanych kształtach stosuje się specjalnie wyprofilowane anody. Między katodą a anodą przykładana jest różnica potencjałów, która w zależności od składu chemicznego mieszaniny gazów waha się z przedziale 400-1800 V. Podczas przepływu prądu wokół powierzchni obrabianych elementów wsadu powstaje zjonizowana strefa (poświata katodowa). W polu elektrycznym następuje jonizacja gazu i dodatkowo jony azotu bombardują powierzchnię azotowanych przedmiotów, przy czym wydziela się ciepło niezbędne do aktywacji termicznej i dyfuzji azotu w warstwę wierzchnią. Wyładowanie jarzeniowe jest zarówno źródłem ciepła, jak też wspomaga i przyspiesza procesy fizykochemiczne zachodzące na granicy fazy stałej (wsadu) i gazowej atmosfery roboczej [32]. Proces azotowania jonowego można podzielić na trzy etapy. W pierwszym etapie zachodzi wyiskrzenie. W drugim etapie przedmiot nagrzewa się do żądanej temperatury procesu. W tym etapie w wyniku zjawiska rozpylania katodowego, następuje uaktywnienie powierzchni przedmiotu obrabianego oraz usunięcie pasywnych warstw tlenków. Po osiągnięciu żądanej temperatury procesu, rozpoczyna się właściwy proces, który prowadzi do nasycenia obrabianej powierzchni azotem [32]. Wytworzone warstwy azotowane oraz ich właściwości podczas azotowania jonowego zależą od parametrów technologicznych takich, jak: temperatura procesu, czas procesu, skład atmosfery azotującej, ciśnienie atmosfery reaktywnej.

Podczas azotowania jarzeniowego dodatnie jony w plazmie są przyspieszane w kierunku katody przez pole elektryczne. Jony uderzają w powierzchnię azotowanych przedmiotów z ogromną energią kinetyczną, której uwolnienie po uderzeniu w przedmiot podnosi jego temperaturę. W związku z tym nie jest konieczne stosowanie zewnętrznego ogrzewania w azotowaniu plazmowym. W temperaturze azotowania jony azotu, aktywowane atomy azotu i substancje neutralne wpływają na reakcje azotowania powodując dyfuzję azotu do podłoża. Podczas azotowania plazmowego temperatura przedmiotu może być kontrolowana przez regulację napięcia i ciśnienia gazu, podczas gdy skład gazu można regulować w celu kontrolowania intensywności azotowania. Zmieniająca się w czasie atmosfera w reaktorze wpływa na właściwości warstwy [33]. Ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu zwiększa się grubość warstwy azotowanej [34]. Zwiększenie ciśnienia również wpływa na właściwości warstwy. Wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa się grubość warstwy azotowanej. Stężenie azotu na powierzchni również jest większe, co skutkuje większą odpornością na zużycie [35].

W procesie azotowania jarzeniowego stali konstrukcyjnych możliwe jest wytwarzanie warstw ze strefą związków o różnym składzie fazowym ($\epsilon+\gamma'$, wyłącznie γ'), a także warstw składających się wyłącznie ze strefy dyfuzyjnej. Azotowanie jonowe rozpowszechniło się do wielu zastosowań, które nie były możliwe przy konwencjonalnym azotowaniu. Proces ten pozwala na wytworzenie warstw dyfuzyjnych, które charakteryzują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża [36].

Dobór odpowiedniej atmosfery obróbczej oraz, co się z tym wiąże, możliwości optymalizacji struktury warstwy azotowanej dla uzyskania określonych właściwości użytkowych jest najważniejszym zadaniem podczas projektowania procesu obróbki cieplno-chemicznej w warunkach wyładowania jarzeniowego. Regulując stopień rozpylania katodowego, można otrzymywać warstwy dyfuzyjne o różnej strukturze. Celem uzyskania w sposób kontrolowany struktur warstw azotowanych reguluje się następujące podstawowe parametry procesu:

- skład chemiczny gazu reaktywnego (od 5 do 80% H_2 - reszta N_2),
- ciśnienie w komorze roboczej od 100 do 1000 Pa,
- czas procesu w zakresie od 3 do 12 godzin (w zależności od rodzaju materiału azotowanego i zaprojektowanej grubości warstwy),

- temperaturę powierzchni wsadu w zakresie temperatur 400-590 °C (w zależności od rodzaju materiału azotowanego) [33, 34].

Rozpylanie katodowe powoduje usuwanie z powierzchni przedmiotów atomów tlenu, azotu, węgla i żelaza. Umożliwia to oczyszczenie i uaktywnienie powierzchni przed procesem dyfuzyjnym. Przygotowanie wsadu do azotowania jarzeniowego ma określoną specyfikę w stosunku do procedury obowiązującej przy azotowaniu konwencjonalnym. Powierzchnie przeznaczone do azotowania jarzeniowego powinny być odtłuszczone i pozbawione śladów tlenków i korozji. Ułożenie obrabianych przedmiotów w reaktorze nie może powodować ich wzajemnego ekranowania. W azotowaniu plazmowym przyspieszone jony dodatnie bombardują powierzchnię elementu w sposób ciągły, powodując rozpylanie. Tlenki i zanieczyszczenia powierzchniowe są usuwane, dzięki czemu następuje aktywacja powierzchni dla reakcji azotowania. A zatem azotowanie plazmowe może wyeliminować problemy z pasywacją, które czasami występują w przypadku konwencjonalnego azotowania gazowego takich stali wysokostopowych, jak np. stale nierdzewne. Chociaż procesy azotowania plazmowego początkowo przeprowadzano na stalach konstrukcyjnych [37, 38], coraz częstsze ich zastosowania dotyczą głównie takich materiałów, jak: stale wysokochromowe [33], stopy tytanu [32, 39, 40], stale austenityczne [41, 42, 43, 44], stale o zwiększonej zawartości aluminium [35] czy materiały ceramiczne [45]. Materiały te charakteryzują się skłonnością do pasywacji. Występowanie tlenków blisko powierzchni utrudnia adsorpcję azotu i jego dyfuzję do tych materiałów w konwencjonalnych metodach azotowania gazowego. Możliwe jest również przeprowadzenie procesu azotowania jarzeniowego na materiałach ceramicznych na bazie tytanu i aluminium, w wyniku czego powstaje spójna warstwa o zwiększonej twardości. Azotowanie plazmowe jest obiecującą techniką poprawiania właściwości powierzchni w stosunkowo niskiej temperaturze [46]. Pierwszą zaletą azotowania plazmowego była zdolność zjonizowanego gazu do aktywowania powierzchni najtrudniejszych do azotowania stopów, zawierających znaczne ilości chromu lub tytanu i umożliwiających chemisorpcję aktywnych form azotu na powierzchni [37]. Podczas procesu azotowania plazmowego energia jonów i związków obojętnych bombardujących obrabiany element katody była wystarczająca nie tylko do usunięcia rodzimych tlenków chromu lub tytanu pokrywających powierzchnię, ale także do spowodowania znacznego rozpylania stopu. Taka sytuacja, wraz z niskim ciśnieniem

cząstkowym azotu w plazmie, była przyczyną ograniczonej grubości strefy związków. Dlatego też azotowanie plazmowe było często nazywane procesem o niskim potencjale azotowym [37]. Azotowanie jarzeniowe w zależności od potrzeb umożliwia uzyskanie różnego rozkładu twardości w naazotowanych warstwach wierzchnich, zależnie od warunków procesu oraz rodzaju materiału azotowanego. Otrzymane w procesie azotowania jarzeniowego warstwy wierzchnie w porównaniu z warstwami uzyskanymi podczas konwencjonalnego azotowania gazowego odznaczają się lepszymi właściwościami, takimi jak odporność na ścieranie oraz twardość [33].

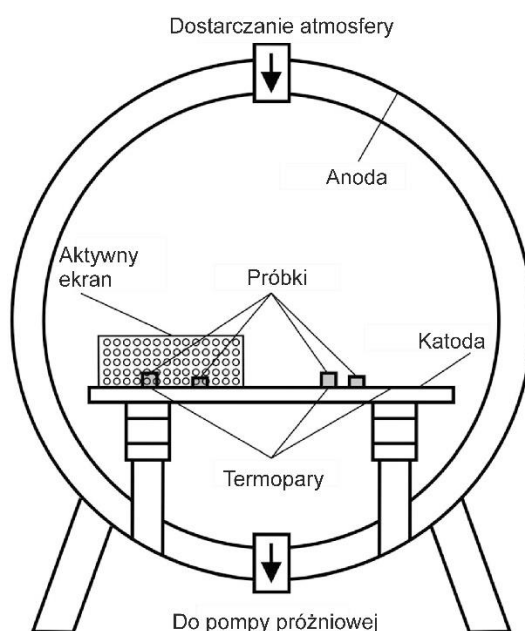
Azotowanie jarzeniowe podobnie, jak konwencjonalne azotowanie gazowe, umożliwia wytwarzanie w sposób kontrolowany (dla konkretnych warunków pracy danego elementu) następujących warstw azotowanych na stalach konstrukcyjnych i narzędziowych: tytko strefy dyfuzyjnej, strefy dyfuzyjnej i azotku Fe_4N (faza γ'), strefy dyfuzyjnej z fazami ϵ i γ' . Umożliwia także wyeliminowanie obróbki wykańczającej powierzchni w przypadku braku porowatej i kruchej strefy fazy ϵ i umożliwia dokładną regulację przyrostu warstwy azotowanej. Oprócz tego technika ta wykazuje następujące zalety:

- mniejsze niż przy azotowaniu konwencjonalnym trudności technologiczne związane z występowaniem naprężeń i zmian wymiarowych w obrabianych elementach,
- możliwość wytwarzania warstw azotowanych na stalach trudnoazotujących się sposobami konwencjonalnymi,
- skrócenie czasu operacji w wyniku szybkiego nagrzewania wsadu do temperatury obróbki (w zakresie od 400 do 590 °C) oraz aktywacji środowiska i obrabianej powierzchni przedmiotu, czy możliwości prowadzenia procesu w relatywnie niskiej temperaturze, co pozwala na zachowanie większego umocnienia w stalach niskostopowych ulepszonych cieplnie,
- wydatną oszczędność energii elektrycznej (zużycie energii w porównaniu do konwencjonalnego azotowania gazowego wynosi 30 - 40%),
- możliwość uzyskania bardzo twardych warstw przy azotowaniu stali kwasoodpornych.

Pomimo wielu zalet metoda azotowania jarzeniowego posiada również pewne wady, np. wysoki koszt urządzeń, podzespołów elektronicznych, czy ryzyko nadtopienia obrabianych przedmiotów, co może prowadzić do awarii urządzeń. Proces ten można

realizować w dość wąskim zakresie ciśnień, co ogranicza zakres regulowania podawania azotu do powierzchni wsadu i skutkuje mniejszą precyzją kształtowania budowy warstwy wierzchniej.

Proces azotowania, podobnie jak wiele innych metod obróbki powierzchniowej, jest ciągle rozwijany i modyfikowany, co skutkuje wprowadzaniem nowych rozwiązań. Bardzo interesującą modyfikacją procesu azotowania jonowego jest niskotemperaturowe azotowanie jonowe metodą „active screen” [32, 41, 44, 47]. Ogólny schemat prowadzenia procesu azotowania jarzeniowego z aktywnym ekranem i bez niego porównano na rysunku 2.8 [44].



Rys. 2.8. Uproszczony schemat prowadzenia procesu azotowania jarzeniowego z aktywnym ekranem i bez tego ekranu [44]

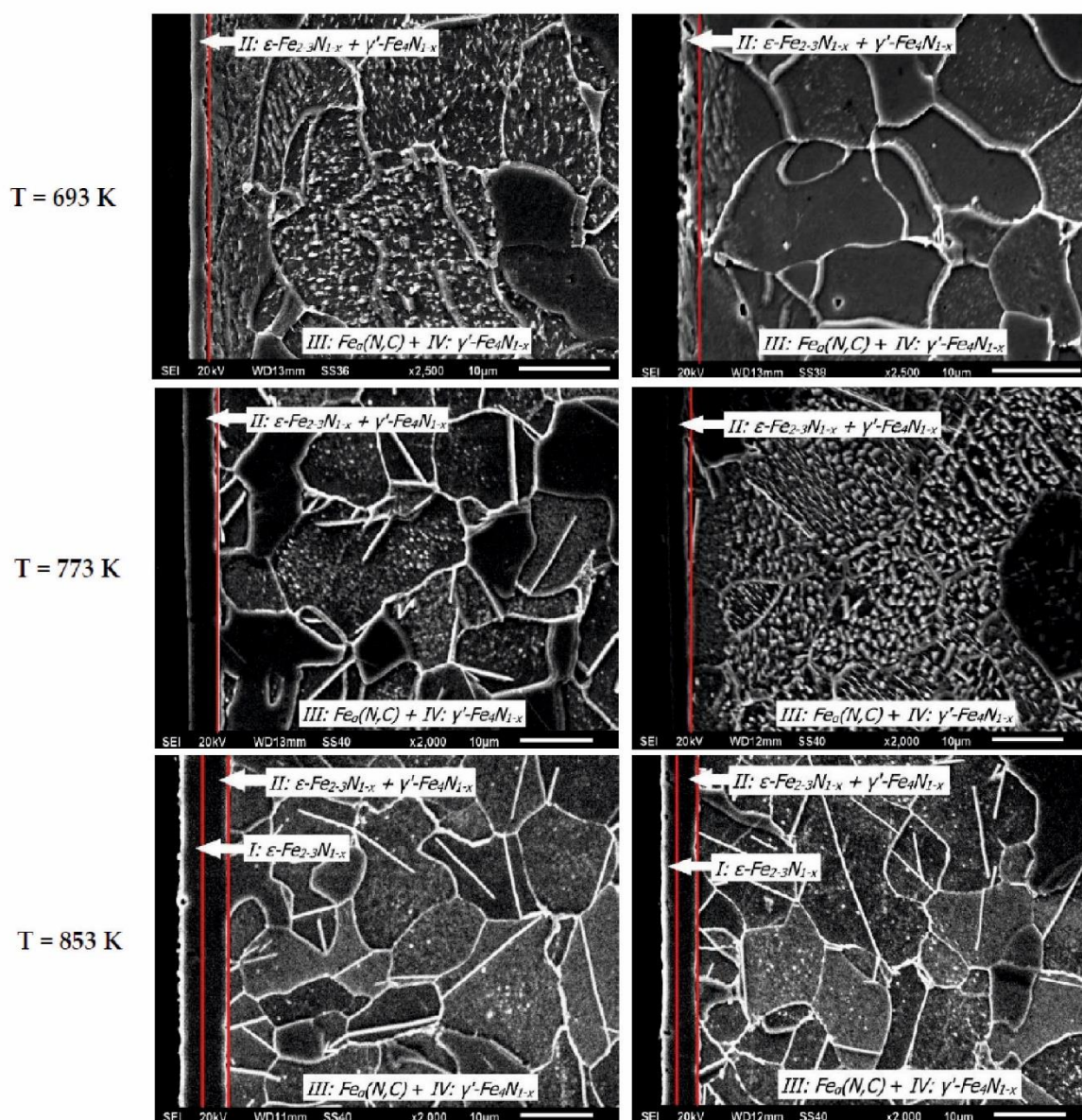
Metoda z ekranem aktywnym umożliwia azotowanie bez zachodzenia negatywnych zjawisk, które były obserwowane podczas typowego azotowania jonowego, np. wpływ geometrii azotowanego elementu na rozkład temperatury, efekt krawędziowy powodujący niejednorodność właściwości obrabianych powierzchni, czy katody wnękowe. Podczas tego procesu możliwe jest skrócenie czasu i obniżenie temperatury procesu azotowania, które jest wynikiem zastosowania ekranu aktywnego. Azotowany przedmiot umieszcza się na katodzie i dodatkowo przykrywa ekranem aktywnym wykonanym z perforowanej blachy. Podczas takiego procesu azotowany przedmiot nie jest nagrzewany bezpośrednio w wyniku

bombardowania jonami, lecz na skutek wypromieniowania ciepła z powierzchni aktywnego ekranu, nagrzewanego w wyniku bombardowania jonowego. Napięcie polaryzacji między ekranem a materiałem obrabianym przyspiesza jony w kierunku powierzchni. Aktywny ekran prowadzi do większej jednorodności rozkładu temperatury w piecach z zimnymi ścianami i działa jak wewnętrzny system grzewczy. Aktywne składniki plazmy dostarczane są pod ekran w efekcie celowo ukierunkowanego strumienia przepływającego gazu. Taki proces różni się od konwencjonalnego azotowania jonowego tym, że nie zachodzi tu polaryzacja, a zatem nie następuje bombardowanie jonowe. Do azotowanej powierzchni przedmiotu docierają cząsteczki rozpylone z powierzchni ekranu [32]. Po procesie z aktywnym ekranem stwierdzono nawet kilkukrotny wzrost grubości warstwy azotowanej, jak również zwiększenie twardości powierzchniowej oraz odporności na ścieranie w porównaniu z konwencjonalnym azotowaniem jonowym [32, 41, 44, 47]. Podczas konwencjonalnego procesu obrabiany materiał jest poddawany dużemu potencjałowi katodowemu. Dodatkowo jony generowane przez wyładowanie jarzeniowe przyspieszają w pobliżu powierzchni katody i bombardują powierzchnię azotowanego materiału. Powoduje to pewne nieodłączne wady, wspomniane wcześniej, takie jak „efekt krawędziowy” i uszkodzenia części wskutek wyładowania jarzeniowego [42]. Powyższe trudności zostały pokonane przez oddzielenie generacji plazmy od obrabianego materiału za pomocą ekranów aktywnych [41, 42]. Inną proponowaną techniką jest azotowanie anodowe w atmosferze plazmy. Podczas tego procesu materiał jest umieszczany w potencjale anodowym. Taka sytuacja sprawia, że obrabiana część jest bombardowana głównie elektronami o małej energii. W ten sposób uniknięto również nieodłącznych wad konwencjonalnej warstwy azotowanej plazmowo [34]. Przykładowe mikrostruktury otrzymane po azotowaniu jarzeniowym żelaza Armco z zastosowaniem ekranu aktywnego i bez tego ekranu pokazano na rysunku 2.9 [47].

Proces azotowania plazmowego był również często stosowany jako pierwszy etap obróbki hybrydowej. Po procesie azotowania plazmowego możliwe jest plazmowe utlenianie w celu wytworzenia cienkich odpornych chemicznie warstw tlenków na warstwach azotowanych, które mogą uszczelnić mikropory w warstwie azotowanej i znacznie poprawić odporność na korozję stali. Utlenianie plazmowe prowadzi się z zastosowaniem mieszaniny wodoru i tlenu [46]. Stosowano też obróbkę polegającą na węgielazotowaniu plazmowym, po którym przeprowadzano azotowanie plazmowe [48]. W wyniku zastosowania takiej obróbki

hybrydowej uzyskujemy znacznie grubszą warstwę oraz polepszenie właściwości takich jak twardość oraz odporność na ścieranie. Podczas drugiego etapu procesu następowała przemiana fazowa γ' na ϵ oraz stwierdzono zmniejszony udział cementytu, co mogło wynikać z aktywującego i jonizującego oddziaływania azotowania plazmowego [48].

Azotowanie jarzeniowe:
bez aktywnego ekranu z aktywnym ekranem



Rys. 2.9. Obrazy SEM mikrostruktury po azotowaniu jarzeniowym żelaza Armco w atmosferze 75% H_2 –25% N_2 w różnej temperaturze z zastosowaniem ekranu aktywnego lub bez tego ekranu [47]

Procesy azotowania plazmowego przeprowadzano także w stosunkowo niskiej temperaturze 400 °C w czasie aż do 50 godzin [49, 50], czy też w temperaturze 440 °C w czasie do 6 godzin [51] na stali austenitycznej 316L. Takie procesy zazwyczaj prowadzą do wytwarzania warstw o grubości do kilkunastu mikrometrów. Zastosowanie ekranu aktywnego w procesie azotowania plazmowego w niższej temperaturze korzystnie wpływa na grubość warstwy azotowanej otrzymywanej na stali austenitycznej. Procesy z wykorzystaniem aktywnego ekranu mogą zwiększać grubość warstwy nawet ponad dwukrotnie [49, 50]. Mikrostruktura warstwy azotowanej wytworzonej na stali austenitycznej różni się od tej otrzymywanej na stalach konstrukcyjnych, czy narzędziowych. Mikrostruktura ta składa się wyłącznie z t.zw. rozszerzonego austenitu, tj. austenitu przesyconego azotem zwanego często fazą S [49]. W niektórych przypadkach oprócz fazy S przy powierzchni występują azotki chromu, np. CrN [50, 51] i Cr₂N [50]. Stosowane są także procesy plazmowego węglazotowania [37, 40, 48], czy też tlenoazotowania [40, 51].

2.3.2 AZOTOWANIE NISKOCIŚNIENIOWE

W celu przyspieszenia dyfuzji azotu do podłoża stali opracowano azotowanie gazowe niskociśnieniowe [52, 53]. Idea azotowania niskociśnieniowego znana jest od lat 60-tych XX wieku jako alternatywa dla konwencjonalnego azotowania gazowego [52]. Powodem takiej koncepcji procesu była potrzeba lepszej kontroli strumienia azotu do stali. Koncepcja opiera się na sterowaniu strumieniem azotu do powierzchni stali i zmianie ciśnienia cząstkowego amoniaku w jednoskładnikowej atmosferze azotującej otrzymywanej z amoniaku. To metoda umożliwia sterowanie przepływem azotu do powierzchni stali przy użyciu tylko jednego parametru, tj. ciśnienia. Obniżenie ciśnienia poniżej atmosferycznego przesuną równowagę w kierunku tworzenia faz ϵ i γ' , a więc faz, które zawierają więcej azotu [52, 54, 55].

Azotowanie niskociśnieniowe składa się z dwóch etapów: t.zw. „doładowania”, tj. dostarczania amoniaku, będącego źródłem azotu, do komory roboczej pieca i t.zw. „dyfuzji”, czyli wyżarzania dyfuzyjnego, w którym dostarczanie amoniaku jest wstrzymane i następuje tylko dyfuzja azotu w głąb stali. Etap „doładowania”, w którym następuje adsorpcja wolnych atomów azotu na powierzchni i dyfuzyjne nasycanie powierzchni azotem, prowadzony jest przy stałym ciśnieniu całkowitym 26 hPa, przy przepływie amoniaku proporcjonalnym do całkowitej powierzchni azotowanego wsadu. Etap „dyfuzji” prowadzony

jest w próżni w celu oddzielenia zapasu azotu w azotkach od wszelkich oddziaływań zewnętrznych. Te dwa etapy są na przemian powtarzane [52]. Przy zmniejszonym ciśnieniu uzyskuje się stosunkowo małe przypowierzchniowe stężenia azotu, w wyniku czego tworzą się warstwy azotków z mieszaniną faz $\varepsilon + \gamma'$, gdzie faza γ' jest dominująca. Zależnie od zastosowanego materiału położenia granicy ε/γ' są różne. W przypadku czystego żelaza położenie granicy ε/γ' zależy od temperatury, natomiast w stali niskowęglowej - od zawartości węgla w stali. Wraz ze zwiększeniem zawartości węgla w stali granica ε/γ' przesuwa się w kierunku mniejszych potencjałów azotowych. Jednak zwiększenie zawartości pierwiastków tworzących azotki, takich jak chrom, molibden czy aluminium w stalach stopowych przesuwa granicę ε/γ' w kierunku większych wartości potencjału azotowego [55]. Odpowiedni dobór czasu trwania obu wymienionych etapów azotowania niskociśnieniowego umożliwia wytworzenie warstwy azotowanej o określonym składzie fazowym, w tym także warstwy bez zewnętrznej strefy związków (azotków żelaza) [52, 53]. Zmniejszanie ciśnienia spowalnia procesy zależne od stężenia. Szybkość dyfuzji w fazie gazowej jest odwrotnie proporcjonalna do ciśnienia. Ponieważ ciśnienie gazu spada z 1013 hPa do 20 hPa, szybkość dyfuzji zwiększa się 500-krotnie [55].

Zależności między parametrami procesu azotowania niskociśnieniowego a cechami warstwy azotowanej (składem fazowym, grubością) są skomplikowane ze względu na nierównowagowy charakter procesu [53]. Dzięki nowemu podejściu do azotowania niskociśnieniowego, opartemu na metodach sztucznej inteligencji, udało się uzyskać lepszą kontrolę nad procesem [53]. Komputerowo wspomagane modelowanie zjawisk i właściwości materiału obrabianego stało się powszechnym narzędziem, a współczesny postęp w inżynierii materiałowej związany jest ze stosowaniem i rozwojem metod obliczeniowych. Wspomagane komputerowo modelowanie procesów i zjawisk pomaga przewidzieć właściwości materiałów przy znacznym zmniejszeniu nakładów finansowych oraz skróceniu czasu potrzebnego na eksperymenty i wdrożenia [54]. Opracowywane modele procesu dają możliwość zrozumienia wielu obszarów zainteresowań, nawet w przypadku braku modeli fizycznych opisujących proces. Ze względu na swój charakter, niektóre zjawiska są zbyt skomplikowane, a ich modelowanie metodami konwencjonalnymi i numerycznymi jest niemożliwe lub czasochłonne [55]. Dzięki nowemu podejściu do azotowania niskociśnieniowego opartego na sztucznej inteligencji, można mieć lepszą kontrolę nad procesem zwiększając tym samym

jego efektywność i produktywność. Zastosowanie sieci neuronowych wymaga stworzenia kompleksowej eksperymentalnej bazy danych, opartej na dotychczasowej wiedzy na temat fizykochemii procesu [52].

Podział na etapy „doładowania” i „dyfuzji” pozwala w procesie azotowania niskociśnieniowego na wytwarzanie technologicznych warstw wierzchnich o żądanym składzie fazowym, z warstwą azotków przy powierzchni lub wyłącznie warstw dyfuzyjnych. Nasywanie warstwy wierzchniej azotem (etap „doładowania”) prowadzone jest przy ciągłym przepływie amoniaku pod stałym ciśnieniem, gwarantującym stałą i powtarzalną zawartość azotu w strefie powstających azotków żelaza [52]. Podczas etapów bez dopływu amoniaku („dyfuzja”), grubość strefy dyfuzyjnej zwiększa się, a grubość warstwy azotków żelaza (strefy związków) zmniejsza się, co umożliwia modelowanie wzrostu warstwy azotowanej [55].

W procesie azotowania niskociśnieniowego bardzo ważne jest przygotowanie powierzchni materiału obrabianego. Oprócz czyszczenia i odłuszczenia, aktywacja powierzchni realizowana jest metodami mechanicznymi (np. przez deformację powierzchni), chemicznymi (np. powłoka fosforanowa) lub fizycznymi (np. rozpylanie katodowe w wyładowaniu jarzeniowym) [52]. W procesie azotowania oddziaływania między adsorbowaną substancją i warstwą wierzchnią decydują o ilości i mechanizmie wnikania atomów azotu przez powierzchnię. Bez aktywacji czas potrzebny na proces zarodkowania faz jest znacznie dłuższy. Jest to niepotrzebne opóźnienie w produkcji stosunkowo cienkich warstw azotowanych [52].

Precyzyjne sterowanie procesem i możliwość przewidywania jego skutków są niezbędne w nowoczesnej obróbce cieplno-chemicznej. Jednym z lepszych rozwiązań w przypadku opisywania bardzo złożonych zjawisk i ich wpływu na właściwości, jest wspomagane komputerowo projektowanie w oparciu o sieci neuronowe.

2.3.3 AZOTOWANIE LASEROWE

W ostatnich latach obróbka laserowa była stosowana w coraz szerszym zakresie w celu modyfikacji mikrostruktury oraz właściwości metali i ich stopów [56]. Przy pomocy techniki laserowej wytwarzano także warstwy azotowane w procesie zwanym azotowaniem laserowym [57, 58]. Azotowanie laserowe pozwala na lokalne utwardzenie powierzchni. W procesie azotowania laserowego obrabianą część umieszcza się w komorze, do której

doprowadza się azot. Najpierw komora robocza jest opróżniana z powietrza do ciśnienia mniejszego, niż 10^{-3} Pa, a następnie wypełniana azotem o ciśnieniu od 0,01 do 1 MPa. Wiązka laserowa jest kierowana na powierzchnię docelową obróbki. Podczas procesu azot dyfunduje do strefy przetopionej. Proces polega na poddaniu powierzchni metalu lub stopu obróbce krótkimi impulsami promieniowania laserowego w atmosferze azotu [57]. Obrabiana powierzchnia jest ograniczona do wymiarów wiązki laserowej zależnie od typu lasera. W celu przeprowadzenia obróbki na całej powierzchni potrzebny jest ruch względny wiązki laserowej i obrabianej powierzchni. W związku z tym próbkę wprowadza się czasem w ruch obrotowy (przy powierzchni walcowej) z jednoczesnym przesuwem wiązki laserowej względem obrabianej powierzchni. W przypadku obróbki powierzchni płaskich potrzebny jest tylko odpowiednio dobrany ruch względny wiązki laserowej i obrabianej powierzchni. Odpowiednio dobrany zestaw parametrów procesu określa mechanizm, dzięki któremu wiązka laserowa oddziałuje na materiał obrabiany, w wyniku czego tworzy się warstwa azotowana. Pochłonięta przez powierzchnię energia wnika w głąb, powodując przetopienie i odparowując bardzo cienką, przypowierzchniową warstwę materiału. Otrzymany skład fazowy laserowo azotowanej stali, a zwłaszcza obecność strefy związków z azotkami żelaza, zależy od fluencji wiązki laserowej i ciśnienia atmosfery [58]. Azotowanie laserowe charakteryzuje się stosunkowo niskimi kosztami obróbki i krótkim jej czasem. Głównymi parametrami azotowania laserowego są zazwyczaj: moc wiązki laserowej, średnica wiązki, fluencja wiązki laserowej, liczba impulsów lasera, szybkość skanowania oraz ciśnienie azotu. Alternatywnie proces można prowadzić w atmosferze na wolnym powietrzu z azotem podawanym przez dyszę do jeziora ciekłego metalu. Dodatkowe nagrzewanie próbki może zwiększyć głębokość warstwy azotowanej. Materiały po azotowaniu laserowym mają dużą chropowatość powierzchni, która modyfikuje ich tribologiczne i korozyjne właściwości w porównaniu z warstwami azotowanymi wytworzonymi tradycyjnymi technikami azotowania. Ze względu na bardzo krótki czas, w którym materiał jest poddawany promieniowaniu laserowemu oraz punktowy charakter obróbki, nawet materiały trudno obrabialne uzyskują pożądane właściwości, a zmiany wymiarowe obrabianych części są niewielkie.

Laserowe azotowanie znalazło zastosowanie szczególnie w odniesieniu do materiałów, które trudno azotować konwencjonalnymi metodami dyfuzyjnymi, takich jak np. stopy

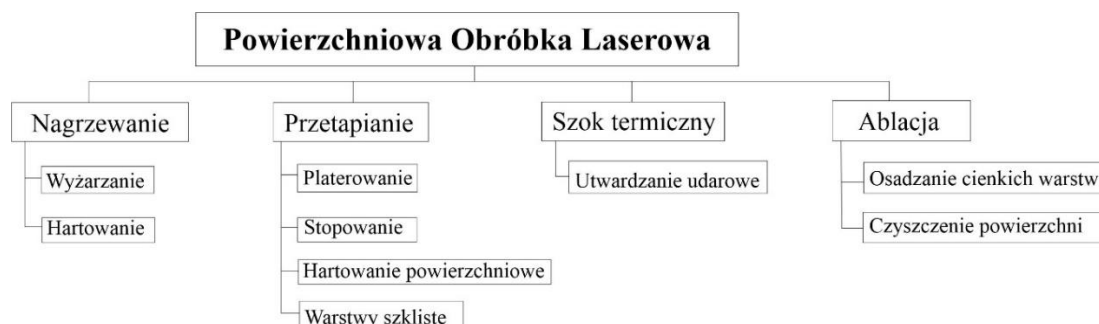
tytanu. Tytan i jego stopy charakteryzują się stosunkowo dużym współczynnikiem tarcia, co ogranicza ich zastosowanie na części maszyn narażone na zużycie ściernie. Jedną z bardziej obiecujących metod modyfikacji właściwości warstw wierzchnich stopów tytanu jest właśnie azotowanie laserowe. Tytan ma dużą skłonność do absorpcji azotu w temperaturze wyższej od 600 °C oraz tworzenia się azotków w temperaturze powyżej 850 °C. W związku z tym przypowierzchniowa warstwa materiału może się intensywnie azotować w wyniku jej nagrzewania lub przetapiania wiązką laserową w atmosferze czystego azotu lub mieszaniny azotu z gazem obojętnym (np. argonem) [59, 60].

2.4 INNE ZASTOSOWANIA OBRÓBKŁ LASEROWEJ W WYTWARZANIU WARSTW POWIERZCHNIOWYCH

Obróbka laserowa materiałów obejmuje wiele technik, takich jak np.: cięcie, spawanie, utwardzanie powierzchni, stapianie, napawanie, formowanie (gięcie), ablacja oraz śrutowanie. Podczas obróbki wiązką laserową promieniowanie lasera (impulsowe lub ciągłe) oddziałuje na powierzchnię materiału. Promieniowanie laserowe, rozchodzące się w różnych ośrodkach podlega prawom odbicia, załamania, polaryzacji i absorpcji. Moc wiązki laserowej, docierająca do powierzchni materiału, obejmuje moc odbitą od powierzchni, moc utraconą w wyniku konwekcji i moc pochłanianą (absorbowaną) przez materiał [61]. Interakcja laser-materiał w pobliżu powierzchni osiąga ekstremalną szybkość nagrzewania i chłodzenia (10^3 - 10^{10} Ks⁻¹), podczas gdy całkowita zdeponowana energia (10^3 - 10^4 J cm⁻²) jest niewystarczająca, żeby wpływać w znacznym stopniu na temperaturę materiału [62, 63]. Absorpcja promieniowania laserowego na powierzchni generuje ciepło i po zatrzymaniu impulsu laserowego lub przemieszczania się wiązki do innego obszaru materiału, materiał ten jest hartowany przez transport ciepła do wewnątrz [62]. Modelowanie procesu nagrzewania laserowego umożliwia lepsze zrozumienie laserowej modyfikacji materiałów inżynierskich. Faktycznie, przeprowadzono wiele badań naukowych w celu zrozumienia impulsowego czy ciągłego nagrzewania laserowego w cienkiej warstwie przypowierzchniowej [62].

Autorzy pracy [64] opracowali przybliżone rozwiązania dla przepływu ciepła i powiązali je z modelami kinetycznymi, aby przewidzieć zmiany mikrostruktury i twardości w funkcji

odległości od powierzchni wskutek laserowego utwardzenia. Można stosować różne modele matematyczne i programy komputerowe do optymalizacji szybkości skanowania i innych parametrów obróbki laserowej przy różnych konfiguracjach wiązki laserowej [61, 64, 65].



Rys. 2.10. Klasyfikacja powierzchniowej obróbki laserowej [62]

Klasyfikację powierzchniowej obróbki laserowej przedstawiono na rysunku 2.10 [62]. Dla każdego przypadku obróbki powierzchniowej gęstość mocy wiązki laserowej czy też oddziaływanie impulsu laserowego muszą być prawidłowo dobrane pod kątem osiągnięcia pożądanego stopnia nagrzania i przemiany fazowej.

Obróbka laserowa materiałów może być przeprowadzana na trzy sposoby [62]:

- bez przetopienia (utwardzanie przez przemianę w stanie stałym, gięcie i kontrola domeny magnetycznej – procesy wymagają małej gęstości mocy wiązki),
- z przetopieniem (przetapianie powierzchni, zeszklenie, napawanie, spawanie i cięcie – procesy wymagają dużej gęstości mocy wiązki),
- z odparowaniem (cięcie, wiercenie, ablacja – procesy wymagają znacznie zwiększonej gęstości mocy wiązki w bardzo krótkim czasie interakcji/impulsu).

Promieniowanie laserowe w obróbce powierzchniowej materiałów może kształtować strukturę ich warstwy wierzchniej poprzez:

- przemianę fazową w stanie stałym - szybkie nagrzewanie warstw powierzchniowych do temperatury austenitowania i szybkie chłodzenie (hartowanie) bądź wolne chłodzenie (wyżarzanie),
- przetopienie cienkiej warstwy przypowierzchniowej - nagrzanie powierzchni do temperatury solidus, gwałtowne krzepnięcie oraz przemiany fazowe w stanie stałym;

zależnie od szybkości chłodzenia możemy uzyskać warstwę o silnie rozdrobnionej strukturze (stopowanie warstwy wierzchniej lub platerowanie),

- powierzchniowe odkształcenia udarowe.

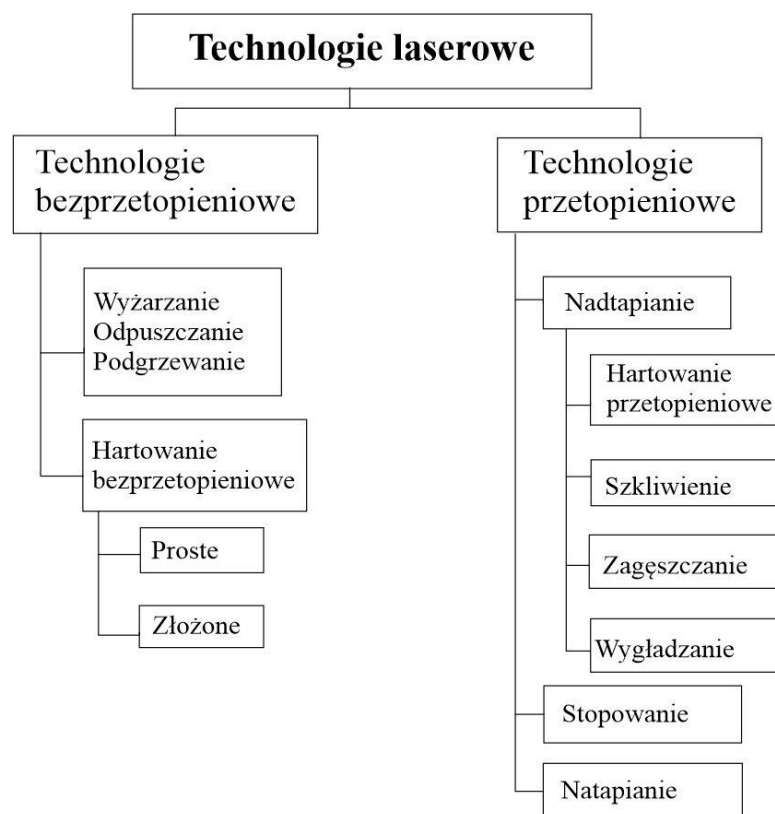
Jedną z głównych zalet obróbki laserowej materiałów jest możliwość dokładnego sterowania obszarem, który chcemy zmodyfikować promieniowaniem lasera oraz także ilość i szybkość pochłaniania energii. Tylko ilość energii wiązki laserowej wchłonięta (zaabsorbowana) przez materiał może przyczynić się do skutecznej realizacji procesów takich jak nagrzewanie czy przetapianie powierzchni [63]. Ogólnie laserowa obróbka cieplna oznacza kontrolowane nagrzewanie i chłodzenie materiału zmieniające ich właściwości fizyczne i mechaniczne bez zmiany kształtu produktu i często kojarzona jest ze zwiększeniem wytrzymałości laserowo obrabianych materiałów. Istotne parametry podczas laserowej obróbki powierzchni to: moc wiązki laserowej, średnica wiązki, gęstość mocy lub rozkład natężenia ciepła, chłonność energii wiązki przez powierzchnię materiału poddanego obróbce, prędkość skanowania wiązką laserową względem obrabianej powierzchni oraz właściwości cieplne materiału poddanego obróbce [61].

2.4.1 LASEROWE HARTOWANIE POWIERZCHNIOWE

Laserowe hartowanie powierzchniowe dzięki koncentracji dużej gęstości mocy wiązki laserowej na wybranych fragmentach obrabianych przedmiotów w bardzo krótkim czasie umożliwia wytwarzanie struktur odmiennych od równowagowych, w konsekwencji czego zwiększa się twardość oraz poprawiają się właściwości wytrzymałościowe, tribologiczne i często antykorozyjne.

Zmiany mikrostruktury i właściwości dotyczą obszarów oddziaływania wiązki laserowej na obrabiany materiał. Za pomocą wiązki laserowej możliwe jest wykonywanie procesów bez przetapiania warstwy wierzchniej oraz z przetopieniem warstwy wierzchniej (Rys. 2.11) [63]. Obróbkę laserową bez przetopienia wykonuje się przy zastosowaniu małej gęstości mocy, natomiast procesy z przetopieniem wymagają dużej gęstości mocy. W praktyce, proces utwardzania (hartowania) laserowego jest silnie zależny od pochłoniętej energii wiązki laserowej. Bardzo trudne do zrealizowania jest laserowe hartowanie stali w stanie stałym bez przetopienia warstwy wierzchniej. Faktycznie, bardziej popularne i łatwiejsze technicznie jest

utwardzanie laserowe z przetopieniem cienkiej warstwy przypowierzchniowej. Ponadto, przetopienie i późniejsze szybkie krzepnięcie zapewniają homogenizację strefy przetopionej i udoskonalenie strukturalne [6, 62]. Dobre właściwości użytkowe materiałów uzyskuje się dzięki powstawaniu w warstwie wierzchniej silnie przesyconych, drobnokrystalicznych struktur oraz dużych naprężeń ściskających.



Rys. 2.11. Laserowe technologie bezprzetopieniowe i przetopieniowe [63]

Do technologii bezprzetopieniowych zaliczamy wyżarzanie, odpuszczanie i podgrzewanie oraz hartowanie bezprzetopieniowe [63]. Hartowanie bezprzetopieniowe stali ma celu spowodowanie w bardzo krótkim czasie przemian fazowych przez nagrzanie powierzchni modyfikowanego materiału do odpowiedniej temperatury austenitowania oraz szybkie schłodzenie, powodujące najczęściej hartowanie w celu utwardzenia wybranych fragmentów powierzchni stali. Generalnie, proces taki jest zaliczany do procesów t.zw. hartowania powierzchniowego. W wyniku takiego procesu otrzymuje się strukturę mniej stabilną od wyjściowej, zazwyczaj twardszą. W przypadku stali konstrukcyjnych jest to martenzyt.

Parametry dobiera się tak, aby uzyskać w materiale określone przemiany fazowe bez przetopienia. Zazwyczaj stosowane gęstości mocy wiązki laserowej mieszczą się w zakresie 10^2 - $2 \cdot 10^4$ kW/m², a czas ekspozycji wiązki od 10^{-2} do 1 s [63]. W porównaniu z hartowaniem indukcyjnym, płomieniowym czy plazmowym podczas hartowania laserowego wytwarzane są zwykle twardsze warstwy zahartowane, charakteryzujące się bardziej drobnoziarnistą mikrostrukturą i nieznacznie mniejszą grubością. Powstające naprężenia własne, cieplne oraz strukturalne zależą od warunków promieniowania laserowego.

Można rozróżnić hartowanie bezprzetopieniowe proste i złożone. Hartowanie bezprzetopieniowe proste polega na hartowaniu materiału w stanie wyjściowym, bezpośrednio po obróbce kształtującej bez wstępnej obróbki cieplnej lub powierzchniowej. Ze względu na dużo większe szybkości chłodzenia w porównaniu z konwencjonalnym hartowaniem można hartować stale i stopy trudne do zahartowania innymi technikami [63]. Hartowanie bezprzetopieniowe złożone polega na hartowaniu laserowym po konwencjonalnej obróbce cieplnej (hartowaniu, odpuszczaniu, wyżarzaniu), cieplno-chemicznej (nawęglaniu, azotowaniu, itp.), po umacnianiu mechanicznym lub też po naniesieniu dodatkowych powłok różnymi technikami. Po procesie hartowania bez przetopienia oprócz twardości zwiększa się zwykle granica plastyczności, wytrzymałość na rozciąganie, udarność, odporność na zużycie przez tarcie (w wyniku generowania korzystnych naprężeń ściskających), wytrzymałość zmęczeniowa i rzadziej – odporność na korozję [61-63]. Po obróbce laserowej bez przetopienia gładkość powierzchni nie różni się zbyt wiele od tej przed procesem hartowania.

Do technologii przetopieniowych zalicza się nadtapianie (hartowanie powierzchniowe, szkliwienie, zagęszczanie, wygładzanie), stopowanie (przetapianie, wtapianie) oraz natapianie [63]. W hartowaniu przetopieniowym możliwe jest wyróżnienie podtapiania, przetapiania, intensywnego przetapiania oraz bardzo intensywnego przetapiania zależnie od parametrów energetycznych wiązki laserowej. Laserowe przetopienie następuje w bardzo krótkim czasie, w którym tylko niewielka część zaabsorbowanej energii cieplnej przenika w głąb materiału, co powoduje powstanie dużego gradientu temperatury pomiędzy ciekłą warstwą przypowierzchniową a jego masą. W czasie przetapiania następuje intensywne mieszanie ciekłego metalu wskutek ruchów konwekcyjnych wywołanych różnicą temperatur pomiędzy przetopioną powierzchnią i dnem obszaru przetopionego. Szybkie krzepnięcie zachodzi dzięki występowaniu gradientu temperatur [61]. Celem hartowania przetopieniowego jest uzyskanie

struktury drobnodispersyjnej. Dla technologii laserowych z przetopieniem gęstość mocy wiązki laserowej jest w przedziale 10^4 - 10^{12} W/cm², a czas ekspozycji wynosi od kilku nanosekund do kilkudziesięciu milisekund [63]. W modyfikowanej warstwie powierzchniowej materiałów dominuje efekt cieplny powodujący nagrzewanie i topienie obrabianych materiałów. W warstwie wierzchniej materiału po przetopieniu można otrzymać strukturę drobnoziarnistą. Możliwe jest też rozpuszczenie występujących w strukturze faz wydzieleniowych (np. węglików, azotków) lub zanieczyszczeń (np. tlenków). Stosunkowo szybka krystalizacja spowodowana dużą szybkością chłodzenia (do 10^5 K/s) powoduje, że fazy te po rozpuszczeniu nie wydzielają się ponownie. Mogą się czasem wydzielać w innej postaci. Przy większej mocy wiązki laserowej, skupionej na małej powierzchni, można uzyskać bardzo dużą gęstość mocy. Wskutek dobrego przewodnictwa cieplnego pozwala to na bardzo głębokie wnikanie promieniowania w głąb obrabianego materiału. Wytwarzana jest wtedy strefa przypowierzchniowa nadtopiona lub przetopiona oraz położona pod nią strefa wpływu ciepła [63, 64]. Warstwy hartowane z przetopieniem otrzymane przy zastosowaniu odpowiednio dużej gęstości mocy wiązki lub odpowiednio małej szybkości skanowania wiązką prowadzą do wytworzenia w warstwie wierzchniej stali trzech stref: strefy utwardzonej ze stanu ciekłego - głęboko lub płytko przetopionej (materiał został podgrzany powyżej temperatury solidus), strefy utwardzonej ze stanu stałego (materiał nagrzany do temperatury austenitowania) i strefy odpuszczonej przejściowej. Mikrostruktura pierwszej z tych stref ma budowę dendrytyczną i składa się z martenzytu. W strefie utwardzonej ze stanu stałego występuje martenzyt, przy większych stężeniach węgla austenit szczałkowy, a w przypadku stali nadeutektoidalnych węgliki. W pobliżu rdzenia może występować w tej strefie martenzyt z wydzieleniami ferrytu (stale podeutektoidalne) lub cementytu (stale nadeutektoidalne). Natomiast strefa odpuszczona może zawierać martenzyt odpuszczony lub sorbit. Oprócz wytworzenia jednorodnej ultradrobnej mikrostruktury i zwiększenia twardości hartowanie przetopieniowe prowadzi do pogorszenia chropowatości powierzchni i poprawy właściwości eksploatacyjnych, tj. tribologicznych, zmęczeniowych i antykorozyjnych. Warstwy hartowane bez przetopienia, powstałe podczas obróbki laserowej z mniejszą gęstością mocy wiązki lub większą prędkością skanowania zawierają tylko dwie strefy: utwardzaną ze stanu stałego i odpuszczaną [63]. Wykazano, że stosując stałą gęstość energii i odpowiednio dobierając czasu interakcji, wiązka lasera może powodować przetopienie [62].

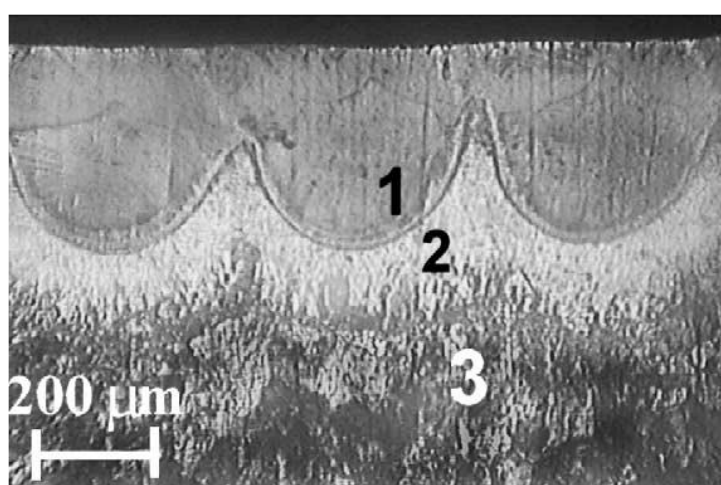
Przetapianie laserowe znalazło wiele zastosowań w przemyśle [61-66]. Głównym celem wykorzystania technik topienia laserowego w obróbce powierzchni stopów żelaza jest poprawa właściwości wspomnianych powyżej bez zmiany składu chemicznego materiału. Zmiany metalurgiczne zachodzące na powierzchni przetopionej laserem warstwy powodują rozdrobnienie ziarna, przesycaenie roztworu stałego i tworzenie drobnych dyspersyjnych cząstek. Przyczynia się to do utwardzenia i wzmocnienia warstwy wierzchniej obrabianych materiałów, w tym żeliw, stali konstrukcyjnych i stopowych stali narzędziowych zawierających pierwiastki węglotwórcze (Cr, W, Mo, V itp.) [61, 62, 64, 65]. Interesujące wyniki daje też hartowanie przetopieniowe stali nawęglonej, azotowanej, czy borowanej dyfuzyjnie.

2.4.2 LASEROWA MODYFIKACJA WARSTW DYFUZYJNYCH

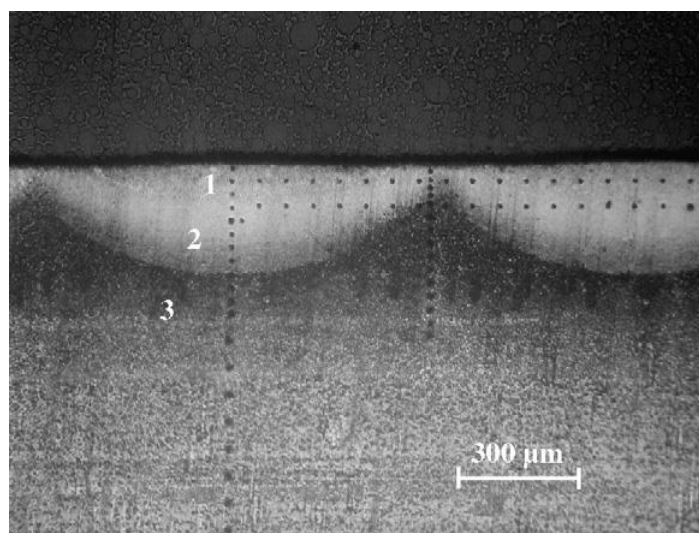
W ostatnich latach bardzo często stosowano laserową obróbkę cieplną w celu modyfikacji mikrostruktury i właściwości warstw dyfuzyjnych. Obróbka laserowa jest jedną z najbardziej perspektywicznych technik wytwarzania utwardzonych warstw powierzchniowych o odpowiedniej grubości i dobrej odporności na zużycie przez tarcie. W związku z tym opracowano wiele metod obróbki hybrydowej, polegających na wstępnej obróbce cieplno-chemicznej takiej, jak dyfuzyjne borowanie, nawęglanie, czy boronawęglanie, po której przeprowadza się laserową obróbkę cieplną z przetopieniem lub bez przetopienia [67-71].

Laserową modyfikację warstw borowanych wytworzonych na stalach konstrukcyjnych [67, 68] przeprowadzano zwykle z przetopieniem, co skutkowało otrzymaniem w strefie przetopionej mikrostruktury składającej się z mieszaniny eutektycznej borków żelaza (FeB, Fe₂B i Fe₃B) z martenzytem [68]. Warstwa taka składała się z dwóch stref: przetopionej i strefy wpływu ciepła, czyli zahartowanego podłoża o strukturze martenzytycznej (Rys. 2.12). Hartowaniu przetopieniowemu poddawano też warstwy nawęglane, zastępując tym procesem tradycyjne hartowanie objętościowe [69]. W tym przypadku wytworzona warstwa powierzchniowa składała się z następujących stref: przetopiona i zahartowana strefa warstwy nawęglonej o strukturze gruboiglastego martenzytu, zahartowana strefa wpływu ciepła z martenzytem drobnoiglastym oraz warstwa nawęglona bez obróbki cieplnej o strukturze od perlitycznej bliżej powierzchni do ferrytyczno-perlitycznego rdzenia (Rys. 2.13). Warstwy borowane wytwarzane w procesie dwustopniowym (borowanie

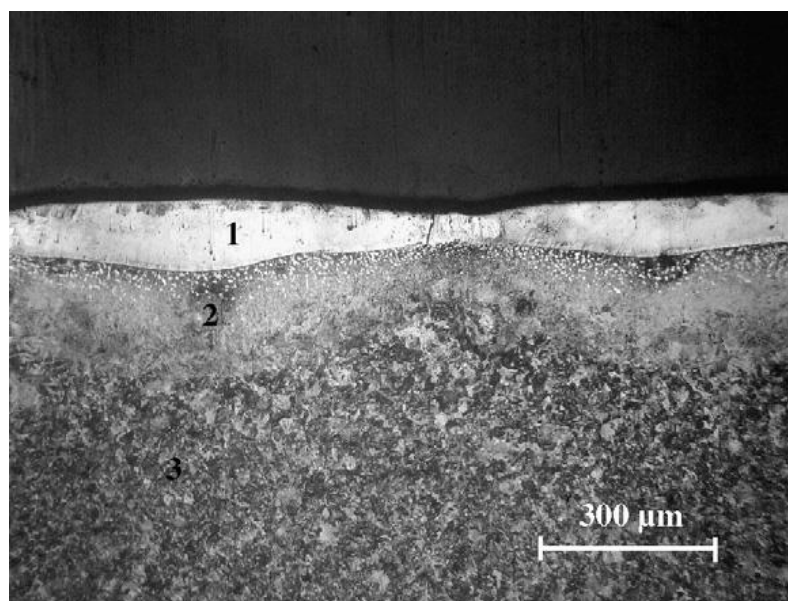
poprzedzone nawęglaniem) poddawano obróbce laserowej bez przetopienia strefy nawęglonej stali pod borkami żelaza [69-71], co prowadziło do otrzymywania w warstwie następujących stref: strefy borków żelaza o zmodyfikowanej morfologii, strefy borków żelaza o zmodyfikowanej morfologii, zahartowanej strefy wpływu ciepła o strukturze martenzytu z wydzieleniami cementytu stopowego i warstwy nawęglonej bez obróbki cieplnej o strukturze od perlitycznej bliżej powierzchni do ferrytyczno-perlitycznego rdzenia (Rys. 2.14).



Rys. 2.12. Mikrostruktura laserowo przetopionej warstwy borowanej wytworzonej na stali 41Cr4 [68]: 1 – strefa przetopiona, 2 – strefa wpływu ciepła, 3 – podłoże o strukturze perlityczno-ferrytycznej



Rys. 2.13. Mikrostruktura laserowo przetopionej warstwy nawęglonej wytworzonej na stali 15CrNi6 [69]: 1 – przetopiona i zahartowana strefa warstwy nawęglonej, 2 - zahartowana strefa wpływu ciepła, 3 - warstwa nawęglona bez obróbki cieplnej

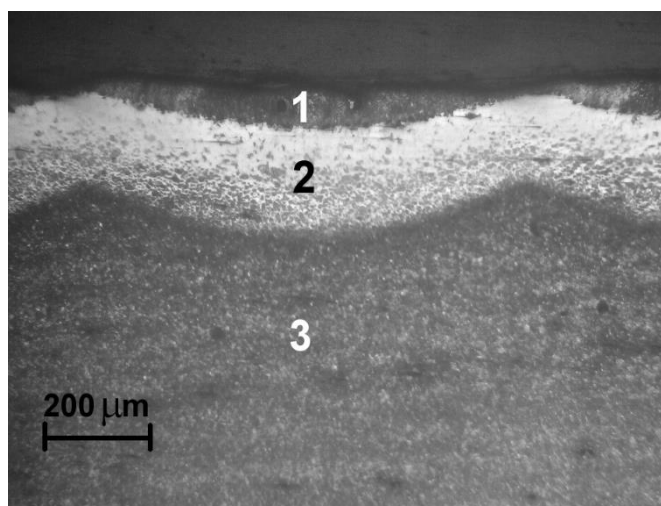


Rys. 2.14. Mikrostruktura laserowo przetopionej warstwy boronawęglonej wytworzonej na stali 15CrNi6 [69]: 1 – strefa borków żelaza o zmodyfikowanej morfologii, 2 - zahartowana strefa wpływu ciepła, 3 - warstwa nawęglona bez obróbki cieplnej

Warstwy borowane po laserowym przetopieniu charakteryzują się łagodniejszym spadkiem twardości w kierunku rdzenia w porównaniu do warstw borowanych dyfuzyjnie [67, 68]. Jednocześnie ich odporność na zużycie przez tarcie jest nie mniejsza, a w początkowym okresie zużycia nawet większa od odporności warstw borowanych dyfuzyjnie [68]. Profile twardości warstw boronawęglanych modyfikowanych laserowo, podobnie jak profile boronawęglaniu i utwardzaniu objętościowym wykazują łagodniejszy spadek twardości w kierunku rdzenia w porównaniu do warstw borowanych dyfuzyjnie [69-71]. Jedynie głębokość warstwy utwardzonej jest wyraźnie mniejsza z uwagi na powierzchniowy charakter obróbki laserowej. Ich odporność na zużycie przez tarcie jest porównywalna do warstw boronawęglanych bez dodatkowej obróbki laserowej [69-71], a w przypadku prawidłowo dobranych parametrów obróbki laserowej [69, 71] – nawet większa. W warstwach boronawęglanych strefa borków żelaza po modyfikacji laserowej bez przetopienia charakteryzuje się zmodyfikowaną morfologią. Zanika charakterystyczny iglasty charakter borków i przyjmują one bardziej globularny kształt. Jednocześnie obróbka laserowa powoduje zamykanie porów, charakterystycznych dla warstw borowanych dyfuzyjnie [69-71]. Powoduje to poprawę jakości mikrostruktury i może być przyczyną większej odporności na zużycie. Niskocyklowa wytrzymałość zmęczeniowa warstw boronawęglanych

modyfikowanych laserowo [71] jest niewątpliwie większa, niż warstw borowanych dyfuzyjnie, a w przypadku odpowiedniego doboru parametrów boronawęglania w celu otrzymania odpowiedniego przypowierzchniowego stężenia węgla po nawęglaniu [72], mogłaby się zbliżyć nawet do wytrzymałości warstw nawęglanych utwardzanych objętościowo.

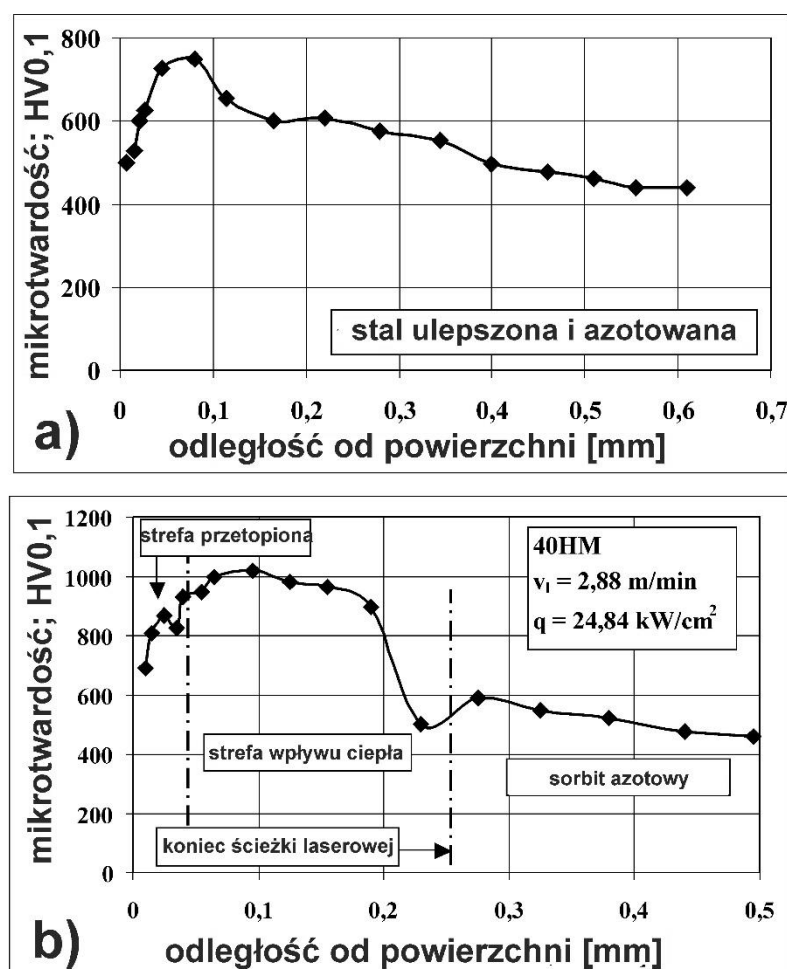
Laserową modyfikację przeprowadzano także po azotowaniu dyfuzyjnym [38, 73-76]. Najprawdopodobniej pierwszą publikacją dotyczącą tej tematyki była praca [73], w której zaprezentowano mikrostrukturę i właściwości laserowo przetapianej warstwy azotowanej wytworzonej na stali 40HM (42CrMo4). W pracy przeprowadzono laserową obróbkę cieplną z przetopieniem po uprzednim ulepszeniu cieplnym i azotowaniu gazowym. Stosowano średnie natężenie promieniowania (gęstość mocy wiązki laserowej) $24,84 \text{ kW/cm}^2$ i szybkość skanowania wiązką $2,88 \text{ m/min}$.



Rys. 2.15. Mikrostruktura laserowo przetopionej warstwy azotowanej wytworzonej na stali 40HM (42CrMo4 [73]): 1 – strefa przetopiona, 2 – strefa wpływu ciepła, 3 – strefa azotowana bez obróbki laserowej

W mikrostrukturze wytworzonej warstwy [73] można było wyróżnić: strefę przetopioną, najprawdopodobniej o strukturze martenzytu wzbogaconego azotem, strefę wpływu ciepła z martenzytem oraz strefę azotowaną bez obróbki laserowej o strukturze sorbitu azotowego (Rys. 2.15). Profile twardości warstwy azotowanej oraz azotowanej poddanej laserowemu przetopieniu pokazano na rysunku 2.16. Otrzymana twardość (ok. 690-1000 HV) w strefie przetopionej i strefie wpływu ciepła była większa w porównaniu do odpowiadającej tym

samym odległościom od powierzchni twardości warstwy azotowanej wytworzonej na ulepszonym cieplnie podłożu (ok. 550-770 HV). Spowodowało to istotne zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie [73]. Pomimo obiecujących wyników, tematyka ta nie była przez autorów kontynuowana w kolejnych latach.



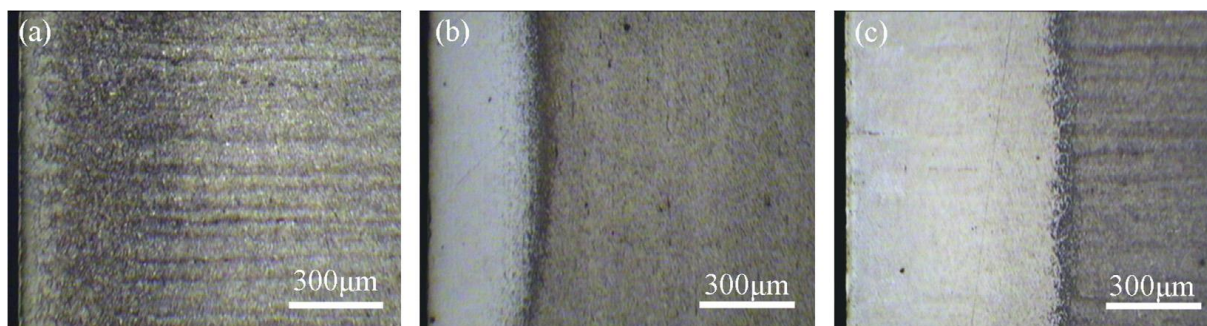
Rys. 2.16. Profile twardości po ulepszeniu cieplnym i azotowaniu gazowym stali 40HM (a) oraz po dodatkowym hartowaniu przetopieniowym (b) [73]

W pracy [74] badano wpływ obróbki laserowej i azotowania jonowego na mikrostrukturę i właściwości warstwy powierzchniowej wytworzonej na stali WCL. Przeprowadzono dwójakiego rodzaju obróbkę. W pierwszym przypadku stosowano hartowanie bezprzetopieniowe i przetopieniowe przed azotowaniem, a w drugim podobną obróbkę laserową stosowano po azotowaniu. Jednak zaprezentowane w pracy wyniki dotyczą głównie wariantów ze stosowaniem laserowej obróbki cieplnej przed azotowaniem. W przypadku

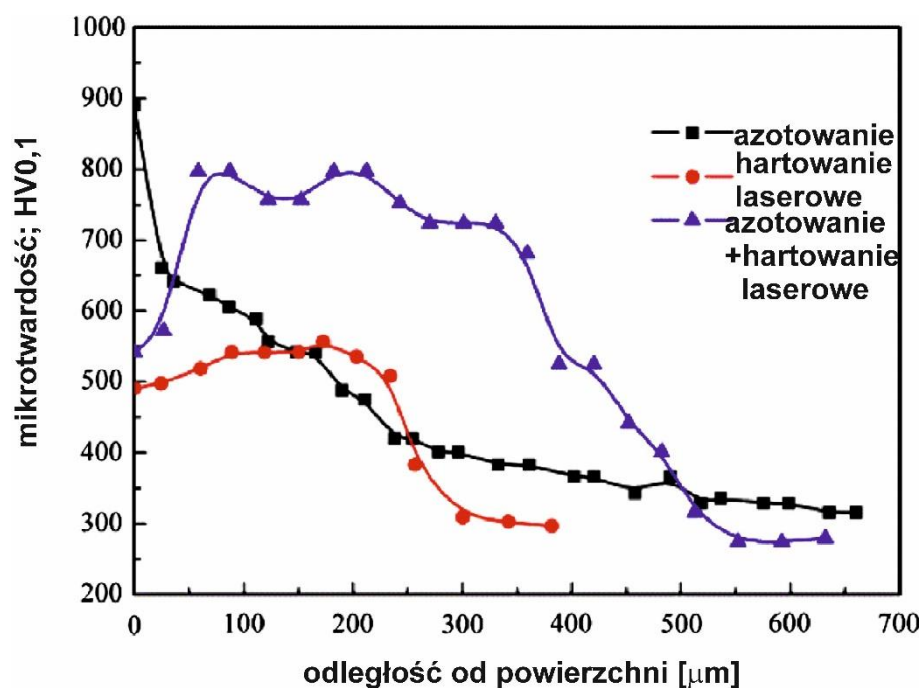
odwrotnej kolejności procesów (hartowanie laserowe po azotowaniu jonowym) pokazano tylko mikrostrukturę warstwy azotowanej poddanej hartowaniu przetopieniowemu wskazując na jej drobnoigłasty jednorodny charakter [74].

Autorzy pracy [38] przedstawili modyfikację laserową warstwy azotowanej plazmowo wytworzonej na stali 30CrMnSiA. Autorzy próbowali udowodnić, że obróbka laserowa po azotowaniu była przeprowadzona bez przetopienia. Podczas procesu hartowania laserowego mierzono temperaturę, która była niższa, niż temperatura topnienia stali. Powierzchnia po obróbce laserowej była dość gładka bez typowych oznak przetopienia. Jednak obrazy mikrostruktury po azotowaniu plazmowym i laserowym hartowaniu, jak również analiza fazowa za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej nie potwierdziły, że obróbka laserowa była przeprowadzona bez przetopienia.

Na rysunku 2.17 pokazano otrzymane mikrostruktury po azotowaniu plazmowym, po laserowym hartowaniu oraz po azotowaniu plazmowym i hartowaniu laserowym stali 30CrMnSiA [38]. Na rysunku 2.17c trudno dostrzec nawet pozostałości po strefie związków (ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N) widocznej po azotowaniu (Rys. 2.17a) i zidentyfikowanej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza fazowa warstwy azotowanej plazmowo i hartowanej laserowo wykazała co prawda pozostałości azotków γ' -Fe₄N, ale głównym składnikiem strukturalnym był martenzyt wzbogacony zapewne azotem, identyfikowany jako faza α , oraz austenit szczątkowy. Stwierdzono też występowanie tlenków żelaza, co dodatkowo potwierdza przetopienie warstwy azotowanej [38].



Rys. 2.17. Mikrostruktura stali 30CrMnSiA po azotowaniu plazmowym (a), hartowaniu laserowym (b) oraz azotowaniu plazmowym i hartowaniu laserowym (c)[38]



Rys. 2.18. Profile mikrotwardości w stali 30CrMnSiA po azotowaniu plazmowym, hartowaniu laserowym oraz azotowaniu plazmowym i hartowaniu laserowym [38]

Profile mikrotwardości pokazano na rysunku 2.18 [38]. Widać wyraźnie, że obróbka laserowa po azotowaniu była przeprowadzona ewidentnie z przetopieniem, o czym wyraźnie świadczy zmniejszenie twardości przy powierzchni (Rys. 2.18c) w porównaniu z warstwą azotowaną (Rys. 2.18a). Jednocześnie stwierdzono większą odporność na zużycie przez tarcie warstwy azotowanej plazmowo i hartowanej laserowo, na co wskazywał mniejszy współczynnik tarcia i mniejsza szybkość zużycia [38]. Autorzy twierdzą, że jest to spowodowane tworzeniem się austenitu szczątkowego i tlenków żelaza, co jest korzystne dla poprawy udarności i lepszego poślizgu ze względu na działania smarujące tlenków [38]. Natomiast w rzeczywistości są to kolejne fakty potwierdzające przetopienie strefy związków.

Właściwości użytkowe stali 40CrMnMo7 zostały poprawione dzięki azotowaniu jonowemu i hartowaniu laserowemu z przetopieniem [75]. Azotowanie jonowe zwiększało odporność na zużycie przez tarcie i zmniejszało współczynnik zużycia, gwarantując jednolitą, choć stosunkowo niewielką, głębokość utwardzenia. Wykazano, że połączenie azotowania jonowego z hartowaniem laserowym zwiększa głębokość utwardzenia, przy jednoczesnym zachowaniu zalet uzyskanych podczas pierwszego etapu obróbki (azotowania) [75].

Warstwa węgloazotowana plazmowo wytworzona na stali 38CrMoAl była modyfikowana wiązką laserową w pracy [76]. Węgloazotowanie plazmowe jako jednoczesne nasycanie azotem i węglem jest procesem szeroko stosowanym w polepszaniu właściwości powierzchniowych różnych stali konstrukcyjnych ze względu na korzyści techniczne i ekologiczne. Jednak warstwa o odpowiedniej grubości jest bardzo trudna do uzyskania ze względu na niezbyt dużą kinetykę wzrostu warstwy. Strefa związków z fazami ϵ -Fe₂₋₃N i γ' -Fe₄N na powierzchni stali azotowanych ma szkodliwy wpływ na właściwości tribologiczne przy zbyt dużym udziale fazy ϵ . Grubość hybrydowej warstwy (węgloazotowanej i laserowo modyfikowanej z przetopieniem) była o 66,9 % większa w porównaniu z warstwą węgloazotowaną plazmowo. Ponadto warstwa poddana węgloazotowaniu i laserowej obróbce cieplnej wykazywała lepszą odporność na ścieranie, niż próbki węgloazotowane charakteryzujące się mniejszym współczynnikiem tarcia i szybkością zużycia. Spowodowane to mogło być wytworzeniem się warstwy tlenków przy powierzchni podczas laserowego hartowania oraz wytworzenia azotków o małej zawartości azotu (FeN_{0.076}), co wpływało korzystnie na poprawę smarowania podczas poślizgu [76]. Dzięki połączeniu procesu węgloazotowania z obróbką laserową możliwe jest zastąpienie drogich stali stopowych przez stale niestopowe, poddawane takiej obróbce [77].

Wiązkę laserową można również zastosować do hybrydowej obróbki, polegającej na stopowaniu laserowym stali pierwiastkami tworzącymi azotki i następnym azotowaniu [78]. Wadą laserowej obróbki stali, a zwłaszcza stali wysokowęglowych, jest nierównomierny rozkład naprężeń własnych. Może to mieć silny wpływ na pojawianie się mikropęknięć i gorszą charakterystykę odporności na pękanie. Ta wada możliwa jest do usunięcia przez wstępne nagrzewanie części poddawanych obróbce laserowej w piecu, co zmniejsza jednak efektywność uzyskanego efektu utwardzenia laserowego.

Reasumując, obróbka hybrydowa polegająca na azotowaniu (węgloazotowaniu) i laserowej obróbce cieplnej z przetopieniem daje zadawalające wyniki odnośnie twardości, czy odporności na zużycie przez tarcie. Niemniej procesy takie nie do końca są scharakteryzowane, a procesy laserowego hartowania bezprzetopieniowego warstw azotowanych nie zostały dotąd przeprowadzone.

3. WNIOSKI Z ANALIZY DANYCH LITERATUROWYCH

Analiza danych literaturowych umożliwiła analizę różnych technik azotowania oraz laserowej modyfikacji warstw dyfuzyjnych, w tym azotowanych, z punktu widzenia możliwości sterowania procesem w celu otrzymywania pożądanej mikrostruktury i właściwości wytwarzanych warstw powierzchniowych. Analiza ta pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

- Konwencjonalne azotowanie gazowe jest procesem przeprowadzanym w stosunkowo niskiej temperaturze, co jest jego niewątpliwą zaletą, jednak jednocześnie wymagającym długiego czasu w celu otrzymania warstwy azotowanej o odpowiedniej grubości.
- Konwencjonalne azotowanie gazowe umożliwia ograniczenie grubości porowatej fazy ε -Fe₂₋₃N w strefie związków, czy też wytwarzania warstw wyłącznie z fazą γ' -Fe₄N lub wyłącznie strefą dyfuzyjną (strefą azotowania wewnętrznego), dzięki odpowiedniemu sterowaniu potencjałem azotowym i jego kontroli podczas procesu.
- Azotowanie prowadzone w warunkach wyładowania jarzeniowego (t.zw. azotowanie jarzeniowe, jonowe lub plazmowe) umożliwia przy obniżonym ciśnieniu stosowanie jeszcze niższej temperatury oraz obróbkę materiałów łatwo pasywujących się (stale austenityczne, stopy tytanu) dzięki wstępnemu procesowi rozpylania katodowego, który oczyszcza i aktywuje powierzchnię przed azotowaniem.
- Przyspieszenie kinetyki wzrostu warstw azotowanych możliwe jest dzięki azotowaniu niskociśnieniowemu, który przeprowadzany jest w na przemian stosowanych cyklach „doładowania” (tj. dostarczania atmosfery azotującej, a zatem nasycania dyfuzyjnego azotem) i „dyfuzji” (tj. wyżarzania dyfuzyjnego).
- Sterownie potencjałem azotowym i jego kontrola w procesach azotowania w warunkach wyładowania jarzeniowego i azotowania niskociśnieniowego nie jest możliwe, w związku z czym opracowywana technologia dostosowywana jest do konkretnego materiału, a czasem (w azotowaniu jarzeniowym) także jego kształtu.
- Regulowane azotowanie gazowe jest procesem, w którym stosunkowo najłatwiej jest kontrolować potencjał azotowy atmosfery i sterować nim w celu otrzymywania warstw azotowanych o odpowiednim składzie fazowym w jak najkrótszym czasie.

- Perspektywicznym kierunkiem rozwoju azotowania jest niewątpliwie azotowanie laserowe, choć na chwilę obecną trudno jest sterować jego parametrami tak, aby otrzymywać warstwy azotowane o odpowiednim składzie fazowym.
- Laserowa modyfikacja warstw azotowanych z przetopieniem lub bez przetopienia stwarza nowe możliwości odnośnie kształtowania mikrostruktury i właściwości warstw powierzchniowych wytwarzanych na metalach i ich stopach.
- Procesy laserowej obróbki cieplnej warstw azotowanych nie zostały do tej pory wystarczająco opracowane i opisane, zwłaszcza brak w literaturze danych o warstwach azotowanych modyfikowanych laserowo bez przetopienia.
- Laserowa modyfikacja warstw azotowanych bez przetopienia mogłaby korzystnie oddziaływać na mikrostrukturę i właściwości azotków ϵ w strefie związków zmniejszając ich porowatość i powodując, że eliminowanie tej fazy w procesach azotowania dyfuzyjnego (co skutkuje znacznym wydłużeniem azotowania) nie byłoby konieczne w aspekcie zastosowania stosunkowo szybkiej obróbki laserowej.

Sformułowane powyżej wnioski stały się powodem do realizacji niniejszej pracy, w której zastosowano obróbkę hybrydową polegającą na ulepszaniu cieplnym, regulowanym azotowaniu gazowym i laserowej obróbce cieplnej z przetopieniem lub bez przetopienia warstwy azotowanej.

4. CEL I TEZY PRACY

Celem pracy było wytworzenie na stali konstrukcyjnej 42CrMo4 warstw hybrydowych o korzystnych właściwościach użytkowych z zastosowaniem regulowanego azotowania gazowego oraz laserowej obróbki cieplnej z przetopieniem lub bez przetopienia.

Tezy pracy:

- 1. Dobór odpowiednich parametrów laserowej obróbki cieplnej umożliwi wytwarzanie laserowo modyfikowanych warstw azotowanych z przetopieniem i bez przetopienia.**
- 2. Możliwe jest otrzymanie modyfikowanych laserowo warstw azotowanych charakteryzujących się zwiększoną twardością i zwiększoną odpornością na zużycie przez tarcie.**
- 3. Laserowa modyfikacja warstwy azotowanej bez przetopienia prowadzi do poprawy mikrostruktury i właściwości strefy związków, a zwłaszcza azotków $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$.**

Dla realizacji celu pracy i udowodnienia sformułowanych tez zrealizowano następujące zadania badawcze:

1. Dobór parametrów laserowej obróbki cieplnej z przetopieniem i bez przetopienia warstwy azotowanej,
2. Wytworzenie warstw hybrydowych – modyfikowanych laserowo warstw azotowanych,
3. Analiza mikrostruktury, składu chemicznego i fazowego wytworzonych warstw,
4. Przeprowadzenie badań wybranych właściwości użytkowych wytworzonych warstw: mikrotwardość, odporność na zużycie przez tarcie, kohezja, właściwości nanomechaniczne (twardość i moduł Younga),
5. Sformułowanie modelu matematycznego opisującego wpływ mocy wiązki laserowej i szybkości skanowania na szerokość i głębokość strefy przetopionej oraz strefy wpływu ciepła i jego weryfikacja,
6. Zastosowanie modelu Ashby’ego i Esterlinga do oszacowania głębokości strefy przetopionej oraz strefy wpływu ciepła w funkcji stosowanych parametrów laserowej obróbki cieplnej.

5. METODYKA BADAŃ

5.1 MATERIAŁ I PRÓBKII DO BADAŃ

Do badań zastosowano stal średniowęglową niskostopową do ulepszenia cieplnego 42CrMo4, którą dość łatwo obrabia się mechanicznie i cieplnie, ale jest materiałem trudnym do spawania. Stal 42CrMo4 stosuje się na osie, wały, wały korbowe, koła zębate, części narażone na zmienne obciążenia zginające i skręcające oraz na zużycie przez tarcie. Skład chemiczny tej stali zamieszczono w tabelicy 5.1. Przed procesem azotowania zostało przeprowadzone ulepszenie cieplne. Próbki austenitzowano w temperaturze 860°C, oziębiano w oleju, a następnie odpuszczano w temperaturze 600 °C (873 K) przez 2 godziny.

Do badań zostały zastosowane próbki dwojakiemu rodzaju, a mianowicie próbki o kształcie walcowym o średnicy 14 mm i długości 100 mm [79, 80] oraz próbki o kształcie pierścienia [81-86] o średnicy zewnętrznej 20 mm, średnicy wewnętrznej 12 mm i wysokości 12 mm.

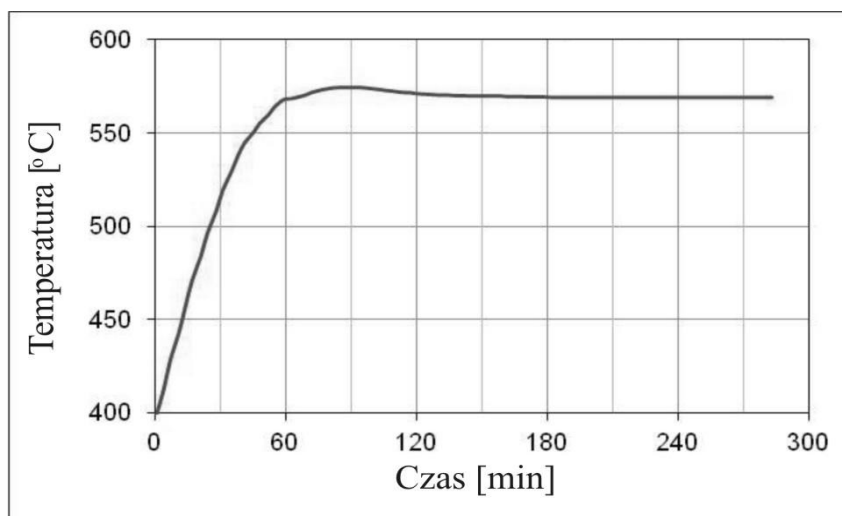
Tablica 5.1. Skład chemiczny stali 42CrMo4 [% mas]

Material	C	Cr	Mn	Si	Mo	Ni	V	W	S,P	Fe
42CrMo4	0,38-	0,9-	0,4-	0,17-	0,15-	Max	Max	Max	Max	reszta
	0,45	1,2	0,7	0,37	0,25	0,3	0,05	0,2	0,035	

5.2 REGULOWANE AZOTOWANIE GAZOWE

Regulowane azotowanie gazowe zostało przeprowadzone we współpracy z Instytutem Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Proces azotowania został przeprowadzony w atmosferze składającej się z amoniaku (NH₃) w dwóch podstawowych wariantach obróbki.

Pierwszy z nich miał na celu wytworzenie warstwy azotowanej składającej się ze strefy związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ o grubości ok. 20 μm i strefy dyfuzyjnej (azotowania wewnętrznego). Realizowano go w temperaturze 570 °C (843 K) przez 4 godziny ze zmiennym potencjałem azotowym. Zmiany temperatury procesu w czasie przedstawiono na rysunku 5.1. Przyjęto, że etap nagrzewania próbek trwał ok. 45 min.

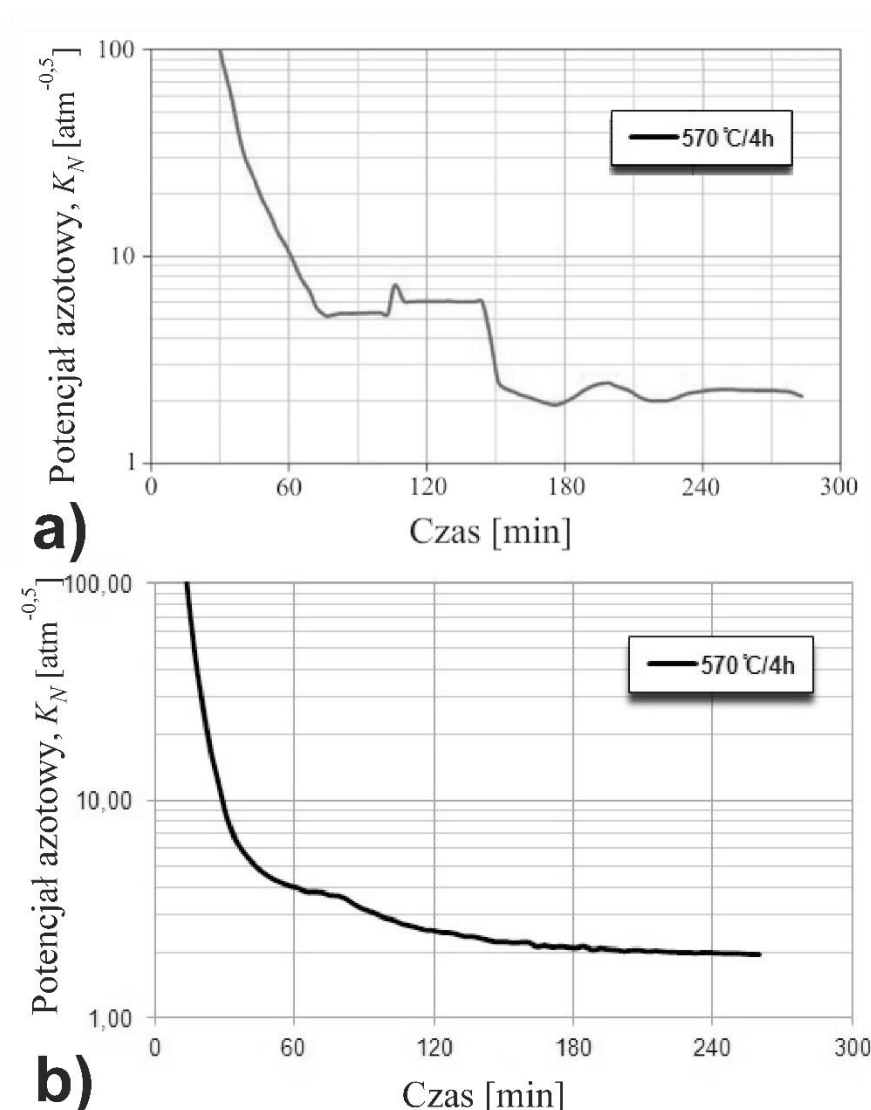


Rys. 5.1. Zmiany temperatury podczas procesu azotowania gazowego prowadzonego w temperaturze 570 °C przez 4 godziny [79, 80, 82, 83]

Podczas procesu regulowanego azotowania dobór potencjału azotowego jest bardzo ważny ze względu na jego wpływ na mikrostrukturę otrzymanej warstwy azotowanej, zwłaszcza na grubość białej strefy związków [4, 9]. Potencjał azotowy K_N zmieniał się w trakcie procesu w ten sposób, że był stopniowo zmniejszany wraz z upływem czasu w celu otrzymania strefy związków (azotków) o kontrolowanym składzie fazowym i grubości (Rys. 5.2). Zmienne natężenie przepływu amoniaku, regulowane w zakresie 1-5 l/min, powodowało stopniowe zmniejszanie potencjału azotowego. W początkowej fazie azotowania gazowego potencjał azotowy osiągał bardzo duże wartości, przekraczając $3600 \text{ atm}^{-0,5}$ przy stosunkowo dużym przepływie amoniaku (5 l/min). Następnie to natężenie przepływu było stopniowo zmniejszane w celu zmniejszenia potencjału azotowego atmosfery do wartości ok. $5 \text{ atm}^{-0,5}$, która utrzymywana była przez czas ok. 70 min, po czym ponownie nastąpił etap zmniejszania natężenia przepływu do osiągnięcia potencjału azotowego o wartości ok. $2 \text{ atm}^{-0,5}$ na ok. 2 godziny przed końcem procesu (Rys. 5.2a). Taką wartość utrzymywano już do końca procesu azotowania [79, 80, 83]. Ten wariant regulowanego azotowania oznaczono jako wariant Ia.

Podobny wariant obróbki, oznaczony jako wariant Ib i mający na celu otrzymanie takiej samej mikrostruktury, a więc strefy związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ o grubości ok. 20 μm i strefy dyfuzyjnej był przeprowadzony w tej samej temperaturze 570 °C (843 K) i w tym samym czasie 4 godzin [81, 82, 84-86], ale z nieco innym przebiegiem zmian potencjału azotowego.

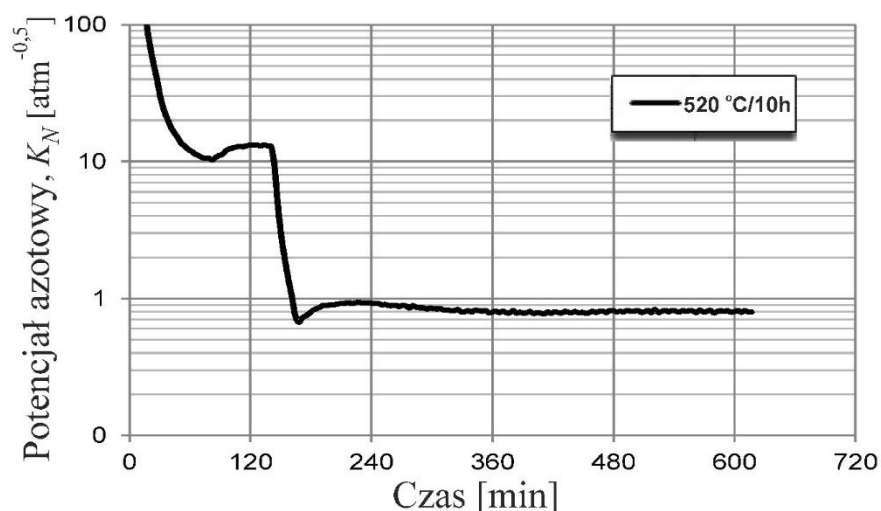
W tym przypadku stosowano podobne natężenie przepływu w zakresie 1-5 l/min), natomiast potencjał azotowy stopniowo zmniejszano do wartości ok. 4 atm^{-0,5}, utrzymywanej przez czas ok. 30 min, po czym następowało dalsze stopniowe zmniejszanie wartości K_N do ok. 2 atm^{-0,5} pod koniec procesu (Rys. 5.2b) [81, 84-86].



Rys. 5.2. Zmiany potencjału azotowego podczas procesu azotowania gazowego prowadzonego w temperaturze 570 °C przez 4 godziny: wariant Ia stosowany w pracach [79, 80, 82, 83] (a), wariant Ib stosowany w pracach [81, 84-86] (b)

Drugi wariant regulowanego azotowania gazowego (wariant II) zakładał wytworzenie strefy związków składającej się wyłącznie z azotków γ' lub z ograniczonym udziałem azotków ϵ oraz strefy azotowania wewnętrznego. Proces prowadzono w temperaturze 520 °C

(793 K) przez 10 godzin również ze zmiennym potencjałem azotowym stosując natężenie przepływu amoniaku w zakresie 5-9 l/min. Tym razem początkowo bardzo duży potencjał azotowy stopniowo zmniejszono do wartości ok. $10 \text{ atm}^{-0,5}$, utrzymywanej przez ok. 80 min, po czym nastąpiło skokowe zmniejszenie potencjału do wartości nieznacznie poniżej $1 \text{ atm}^{-0,5}$ i taki stan trwał do końca procesu (Rys. 5.3) [84].



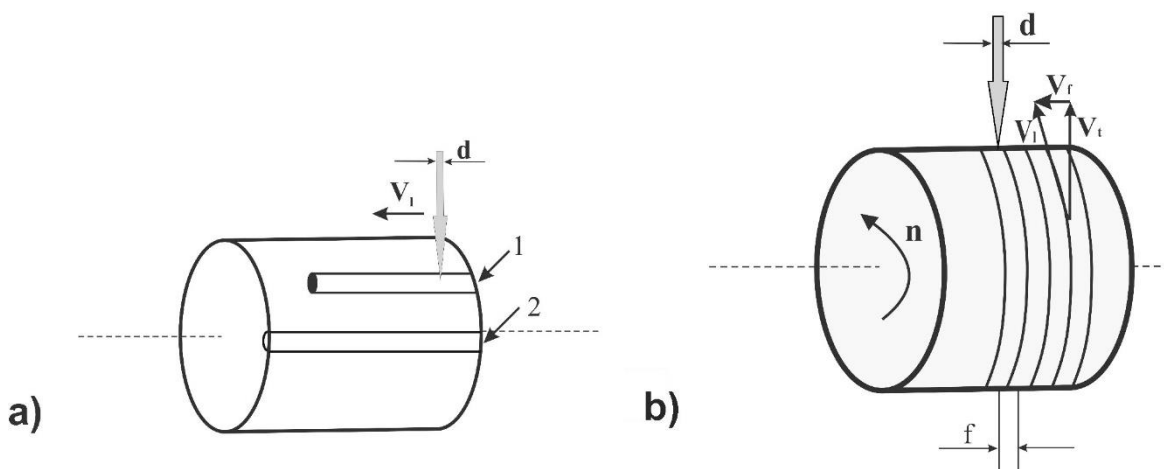
Rys. 5.3. Zmiany potencjału azotowego podczas procesu azotowania gazowego prowadzonego w temperaturze $520 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 10 godzin (wariant II) [84]

5.3 LASEROWA OBRÓBKA CIEPLNA WARSTW AZOTOWANYCH

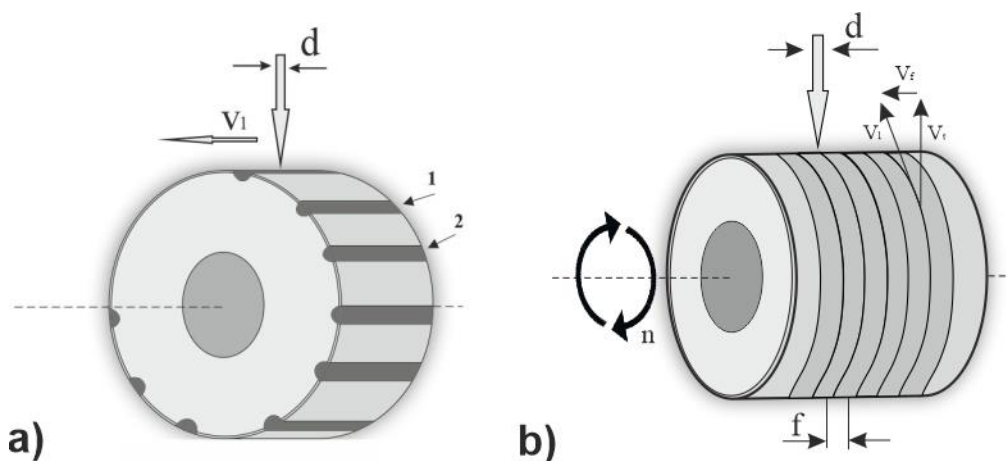
Proces laserowej obróbki cieplnej (LOC), którego celem była modyfikacja warstwy azotowanej gazowo wytworzonej na stali 42CrMo4 przeprowadzono z przetopieniem oraz bez widocznych oznak przetopienia warstwy azotków żelaza na powierzchni (strefy związków). Laserową modyfikację warstw azotowanych wykonano w Instytucie Technologii Mechanicznej w Zakładzie Obróbki Skrawaniem Politechniki Poznańskiej. Proces ten był realizowany za pomocą lasera technologicznego CO_2 TLF 2600 Turbo firmy TRUMPF o mocy nominalnej 2,6 kW pracującego w cyklu ciągłym.

W odniesieniu do obu typów próbek (próbki walcowe i próbki w kształcie pierścienia zastosowano dwie metody wytwarzania ścieżek laserowych, a mianowicie po linii prostej bez zachodzenia ścieżek na siebie otrzymywano t.zw. ścieżki pojedyncze, a po linii śrubowej z odpowiednio dobranym stopniem zachodzenia ścieżek otrzymywano t.zw. ścieżki

wielokrotne. Sposoby wytwarzania ścieżek pojedynczych i wielokrotnych na próbkach walcowych i w kształcie pierścienia pokazano odpowiednio na rysunkach 5.4 i 5.5. Zależnie od metody wytwarzania ścieżek laserowych i kształtu próbek przyjęto różne wartości mocy wiązki laserowej (P) oraz szybkości skanowania wiązką (v_l) tak, aby uzyskać warstwy bez widocznych oznak przetopienia oraz z przetopieniem strefy azotków żelaza przy powierzchni (Tablica 5.2). Średnica wiązki laserowej (d) była stała podczas wszystkich procesów obróbki laserowej i wynosiła 2 mm.



Rys. 5.4. Schemat prowadzenia ścieżek laserowych na próbkach walcowych [79, 80]: pojedyncze ścieżki laserowe (a), wielokrotne ścieżki laserowe (b); d - średnica wiązki laserowej ($d = 2 \text{ mm}$); v_f - szybkość posuwu; v_l - szybkość skanowania wiązką; v_t - prędkość obwodowa; n - prędkość obrotowa; f - odległość między ścieżkami (osiąmi sąsiednich ścieżek)



Rys. 5.5. Schemat prowadzenia ścieżek laserowych na próbkach w kształcie pierścienia [81]: pojedyncze ścieżki laserowe (a), wielokrotne ścieżki laserowe (b); d - średnica wiązki laserowej ($d = 2 \text{ mm}$); v_f - szybkość posuwu; v_l - szybkość skanowania wiązką; v_t - prędkość obwodowa; n - prędkość obrotowa; f - odległość między ścieżkami (osiąmi sąsiednich ścieżek)

Wytwarzając pojedyncze ścieżki laserowe stosowano różne wartości szybkości skanowania wiązką laserową (v_l): 2,24, 2,88 i 3,84 m·min⁻¹. Moc wiązki lasera wahała się od 0,234 do 1,040 kW. Zależnie od mocy wiązki laserowej średnie natężenie promieniowania (czasem zwane gęstością mocy wiązki) wynosiło od 7,45 do 33,10 kW·cm⁻². Uśrednione natężenie promieniowania obliczano w ten sposób, że moc wiązki laserowej dzielono przez pole powierzchni wiązki laserowej w miejscu jej oddziaływania na materiał. Zastosowane parametry obróbki laserowej umożliwiały laserową modyfikację z przetopieniem lub bez widocznych oznak przetopienia warstwy azotowanej gazowo. Zastosowano złożony mod wiązki laserowej oznaczany jako TEM₀₁*. Jest to mod specjalny otrzymany wskutek superpozycji dwóch modów TEM₀₁ i TEM₁₀, obróconych o 90° względem siebie. Wiązka o modzie TEM₀₁* charakteryzuje się toroidalnym profilem natężenia promieniowania. Taki profil natężenia promieniowania powoduje, że efekt oddziaływania wiązki laserowej nie zależy od kierunku przemieszczania się głowicy laserowej względem obrabianej powierzchni. Średnica zwierciadła skupiającego była równa 48 mm, promień krzywizny zwierciadła wynosił 250 mm, a ogniskowa 125 mm. Odległość obrabianej powierzchni od dolnej krawędzi uchwytu mocującego zwierciadła skupiającego wynosiła 106,8 mm. Odległość ta była większa od odległości do ogniska zwierciadła, która wynosiła 91,8 mm od dolnej krawędzi uchwytu mocującego zwierciadła skupiającego.

Parametry obróbki laserowej, zastosowane podczas wykonywania ścieżek wielokrotnych (Rys. 5.4b i 5.5b), dobrano na podstawie obserwacji mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych. Podczas wykonywania ścieżek laserowych zastosowano dwie metody obróbki cieplnej, a mianowicie z przetopieniem oraz bez widocznych oznak przetopienia strefy wiązków. Parametry procesu zestawiono w Tablicy 5.2. Wpływ modyfikacji laserowej na mikrostrukturę i właściwości warstwy azotowanej zależał od następujących parametrów: mocy wiązki laserowej (P) i jej średnicy (d), co skutkowało określonym natężeniem promieniowania (E), szybkości skanowania wiązką (v_l) oraz stopnia zachodzenia ścieżek (O) w przypadku ścieżek wielokrotnych. W przypadku wytwarzania pojedynczych ścieżek laserowych stosowano szeroki zakres wartości mocy wiązki (od 0,234 do 1,04 kW), a szybkość skanowania wiązką była determinowana względną szybkością przesuwu głowicy laserowej względem nieruchomej próbki. Szybkość skanowania wiązką podczas wytwarzania ścieżek wielokrotnych zależała od kilku parametrów. Uzyskana prędkość skanowania

$v_l=2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ dla próbki o kształcie walcowym wynikała bezpośrednio z jej prędkości obrotowej n ($45,85 \text{ min}^{-1}$), szybkości posuwu głowicy laserowej v_f (0,28 lub 0,56 mm/obr) i średnicy zewnętrznej próbki D (14 mm). Dla próbki o kształcie pierścienia szybkość skanowania wiązką v_l wynosiła $2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, co było efektem takiej samej prędkości obrotowej ($n=45,85 \text{ min}^{-1}$), posuwu głowicy laserowej $v_f=0,28 \text{ mm/obr}$ oraz średnicy zewnętrznej próbki $D=20 \text{ mm}$. Zastosowana moc wiązki laserowej P wynosiła od 0,130 do 0,390 kW. Odległość między osiami sąsiadujących ze sobą ścieżek f wynosiła 0,28 mm lub 0,56 mm dla próbek o kształcie walcowym, a dla próbek o kształcie pierścienia – 0,28 mm. Schemat obliczeń szybkości skanowania wiązką w różnych wariantach stosowanej obróbki laserowej przedstawiono poniżej.

Prędkość kątową (ω) próbki można wyrazić jako:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot n \quad (5.1)$$

Prędkość obwodową (v_t) próbki obliczano w następujący sposób:

- dla próbki walcowej

$$v_t = \omega \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot 45,85 \cdot \frac{0,014}{2} \approx 2,02 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.2)$$

- dla próbki o kształcie pierścienia

$$v_t = \omega \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot \frac{D}{2} = 2 \cdot \pi \cdot 45,85 \cdot \frac{0,02}{2} \approx 2,88 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.3)$$

gdzie: n – prędkość obrotowa [min^{-1}], D – zewnętrzna średnica próbki [m].

Dwie zastosowane wartości prędkości posuwu v_f (0, 28 i 0,56 mm/obr) wyrażono w [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$] zgodnie z zależnościami:

$$v_f = 0,00028 \cdot 45,85 = 0,01284 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.4a)$$

$$v_f = 0,00056 \cdot 45,85 = 0,02568 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.4b)$$

Prędkość skanowania v_l wyznaczono jako wypadkową prędkości v_t i v_f :

- dla próbki walcowej przy dwóch różnych stosowanych wartościach posuwu:

$$v_l = \sqrt{v_t^2 + v_f^2} = \sqrt{2,02^2 + 0,01284^2} \approx 2,02 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.5a)$$

$$v_l = \sqrt{v_t^2 + v_f^2} = \sqrt{2,02^2 + 0,02568^2} \approx 2,02 [\text{m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.5b)$$

- dla próbki walcowej przy jednej stosowanej wartości posuwu:

$$v_l = \sqrt{v_t^2 + v_f^2} = \sqrt{2,88^2 + 0,01284^2} \approx 2,88 \text{ [m}\cdot\text{min}^{-1}] \quad (5.5c)$$

Obliczenia wykazały, że stosunkowo małe wartości szybkości posuwu (v_f) nie wpływały istotnie na szybkość skanowania (v_l). Szybkość skanowania (v_l) zależała głównie od prędkości obwodowej (v_t), na którą wpływ miała prędkość obrotowa (n) i średnica zewnętrzna próbki (D). Stopień zachodzenia ścieżek wielokrotnych (O) zależał od średnicy wiązki laserowej (d) oraz odległości między osiami sąsiednich ścieżek (f), czyli bezpośrednio od prędkości posuwu (v_f). Wartości O obliczano z zależności [87]:

$$O = \frac{d - f}{d} \cdot 100\% \quad (5.6)$$

gdzie: d – średnica wiązki laserowej [mm], f – odległość między osiami sąsiadujących ścieżek [mm].

Początkowo wytwarzanie wielokrotnych ścieżek laserowych z przetopieniem prowadzono na próbkach w kształcie wałeczków bez gazu osłonowego z zastosowaniem wiązki laserowej o mocy $P=0,39$ kW, szybkości skanowania $v_l=2,02$ m/min i stopnia zachodzenia ścieżek $O=86\%$ [79]. Te same parametry powtórzono stosując osłonę argonem pod ciśnieniem 0,2 MPa w celu zabezpieczenia powierzchni przed niekontrolowanym utlenianiem [79]. Modyfikacja laserowa bez przetopienia charakteryzowała się taką samą szybkością skanowania, mniejszą mocą wiązki ($P=0,13$ kW) i mniejszym stopniem zachodzenia ścieżek ($O=72\%$). Takie parametry zastosowano w celu uniknięcia efektu przetopienia. W tym przypadku również nie użyto gazu osłonowego, ponieważ strefa związków na powierzchni wystarczająco chroniła warstwę przed utlenianiem [79].

W przypadku wytwarzania ścieżek wielokrotnych na próbkach o kształcie pierścienia stosowano dwie wartości mocy wiązki (P), a mianowicie 0,21 kW i 0,26 kW przy szybkości skanowania v_l 2,88 m/min [86]. W konsekwencji przeprowadzono laserową modyfikację z przetopieniem strefy związków w różnym stopniu. Większe przetopienie obserwowano przy większej mocy wiązki laserowej (0,26 kW). Odległość między osiami sąsiednich ścieżek wynosiła $f=0,28$ mm, a stopień ich zachodzenia był równy $O=86\%$. Procesy przeprowadzono w osłonie argonu [86].

Tablica 5.2 Parametry laserowej obróbki cieplnej

Parametry	Próbki walcowe			Próbki o kształcie pierścienia						
	Ścieżki pojedyncze (po linii prostej)	Ścieżki wielokrotne (po linii śrubowej)		Ścieżki pojedyncze (po linii prostej)						Ścieżki wielokrotne (po linii śrubowej)
Szybkość skanowania wiązką, v_l [m·min ⁻¹]	2,88	2,02		2,24		2,88		3,84		2,88
Moc wiązki laserowej, P [kW]	0,390 0,520 0,650 0,780 0,910 1,040	0,130	0,390	0,260 0,364	0,260 0,390	0,234 0,338 0,416 0,494 0,624	0,260 0,390 0,520 0,650 0,780	0,234 0,286 0,390 0,520 0,572 0,598	0,260 0,390 0,520 0,650 0,780 0,910	0,21 0,26
Natężenie promieniowania, E [kW/cm ²]	12,41 16,55 20,68 24,82 28,95 33,10	4,17	12,41	8,28 11,59	8,28 12,41	7,45 10,76 13,24 15,72 19,86	8,28 12,41 16,55 20,68 24,82	7,45 9,10 12,41 16,55 18,21 19,03	8,28 12,41 16,55 20,68 24,82 28,95	6,68 8,28
Stopień zachodzenia ścieżek laserowych O [%]	-	72	86	-	-	-	-	-	-	86
Odległość między sąsiednimi ścieżkami, f [mm]	-	0,56	0,28	-	-	-	-	-	-	0,28
Średnica wiązki laserowej, d [mm]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Gaz osłonowy (argon)	nie	nie	nie/tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak	tak
Pozycja literaturowa	[79, 82, 83]	[79, 80]	[79, 82]	[81]	[85]	[81]	[84, 85]	[81]	[84, 85]	[86]

5.4 BADANIA MIKROSTRUKTURY I WŁAŚCIWOŚCI WYTWORZONYCH WARSTW

5.4.1 OBSERWACJE MIKROSTRUKTURY

Po procesach regulowanego azotowania gazowego i laserowej obróbki cieplnej próbki przecięto prostopadle do kierunku wytwarzania ścieżek laserowych i wykonano zgłady metalograficzne do obserwacji mikrostruktury. Zgłady były szlifowane papierem ściernym o różnej ziarnistości i polerowane zawiesiną Al_2O_3 . W celu ujawnienia mikrostruktury próbki trawiono typowym odczynnikiem stosowanym do stali konstrukcyjnych, tj. 5% nitaliem. Mikrostrukturę warstw obserwowano za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM) Vega 5135 i MIRA 3 firmy Tescan oraz mikroskopu świetlnego LAB-40 firmy OPTA-TECH wyposażonego w kamerę i oprogramowanie do rejestracji obrazu.

5.4.2 RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA I MIKROANALIZA RENTGENOWSKA METODĄ EDS

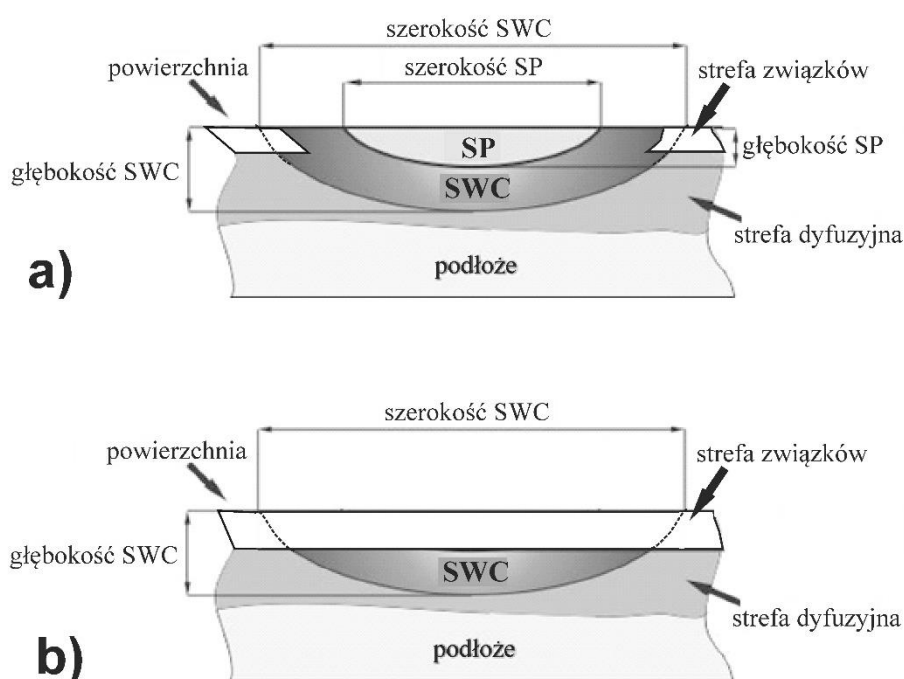
Jedną z podstawowych metod badawczych umożliwiających identyfikację faz w mikrostrukturze jest metoda dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Analizę fazową warstw azotowanych oraz warstw hybrydowych (laserowo modyfikowanych warstw azotowanych) przeprowadzano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical EMPYREAN. Źródłem promieniowania była lampa Cu K_α . Długość fali promieniowania lampy miedzianej wynosiła 0,154 nm. Wyniki badania przedstawiano w postaci dyfraktogramów. Skład fazowy badanych warstw określano metodą porównawczą. Zmierzone odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} na dyfraktogramach porównano z wzorcami poszczególnych faz w tablicach ASTM.

Stężenie pierwiastków w wytworzonych warstwach azotowanych oraz warstwach azotowanych poddanych dodatkowo laserowej obróbce cieplnej badano metodą EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) przy pomocy mikroanalizatora rentgenowskiego PGT Avalon lub ULTIM MAX (Oxford Instruments), stosując detektor Si(Li), napięcie przyspieszające 12 kV i kąt początkowy 55° . Celem mikroanalizy rentgenowskiej była jakościowa ocena zmian składu chemicznego na przekroju wytworzonych warstw. Przeprowadzono liniową mikroanalizę rentgenowską, otrzymując profile zmian zawartości takich pierwiastków, jak: żelazo, chrom, azot, czy tlen w funkcji odległości od powierzchni. Wykonano także mapy

tych pierwiastków na przekroju wytworzonych warstw. Żelazo i chrom były brane pod uwagę ze względu na skład chemiczny stali 42CrMo4, azot z uwagi na przeprowadzone procesy azotowania, natomiast tlen pojawiał się w warstwach po laserowej obróbce cieplnej z przetopieniem bez gazu osłonowego.

5.4.3 POMIARY SZEROKOŚCI I GŁĘBOKOŚCI POJEDYNCZYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

Wytwarzanie pojedynczych ścieżek laserowych na azotowanej stali 42CrMo4 miało na celu dobór parametrów obróbki laserowej stosowanych później podczas wytwarzania ścieżek wielokrotnych, a więc podczas modyfikacji laserowej całej powierzchni azotowanych próbek. Pojedyncze ścieżki laserowe wytworzone z przetopieniem strefy wiązków charakteryzowały się występowaniem strefy przetopionej (SP) oraz strefy wpływu ciepła (SWC).



Rys. 5.6. Wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych z przetopieniem (a) [79, 83-85] i bez widocznych oznak przetopienia (b); SP - strefa przetopiona, SWC - strefa wpływu ciepła

Na rysunku 5.6 przedstawiono metodykę pomiaru wymiarów poszczególnych stref występujących podczas wytwarzania pojedynczych ścieżek laserowych. Wykonywano pomiary szerokości i głębokości strefy przetopionej oraz strefy wpływu ciepła na obrazach otrzymanych z mikroskopu świetlnego lub skaningowego mikroskopu elektronowego dla

warstw modyfikowanych laserowo z przetopieniem (Rys. 5.6a) [79, 83-85]. W tym przypadku w części strefy wpływu ciepła poddanej promieniowaniu laserowemu skutkującemu niższą temperaturą nie następował rozkład azotków w strefie związków. Natomiast nieliczne pojedyncze ścieżki laserowe, które udało się wytworzyć bez widocznych oznak przetopienia strefy związków [81] lub z częściowym przetopieniem strefy związków [83-85], charakteryzowały się pozostającą w mikrostrukturze strefą związków przy powierzchni oraz strefą wpływu ciepła pod azotkami (Rys. 5.6b).

5.4.4 MODELOWANIE ROZKŁADU TEMPERATURY PODCZAS LASEROWEJ MODYFIKACJI WARSTWY AZOTOWANEJ

Modelowanie rozkładu temperatury podczas laserowej obróbki cieplnej warstwy azotowanej z zastosowaniem gazu osłonowego (argonu) przeprowadzono w odniesieniu do próbek o kształcie pierścienia [81]. Parametry laserowej modyfikacji pokazano w tablicy 5.3, z uwzględnieniem szybkości skanowania (v_l), średnicy wiązki laserowej (d), założonej (projektowanej) i rejestrowanej (zmierzonej) mocy wiązki laserowej (P) oraz średniego natężenia promieniowania (E). Średnie natężenie promieniowania było ważnym parametrem umożliwiającym w wielu przypadkach porównanie efektów obróbki laserowej prowadzonej przy zastosowaniu różnych typów lasera i różnych modów wiązki laserowej. Zastosowane parametry obróbki powodowały zarówno LOC z przetopieniem, jak i bez widocznych oznak przetopienia strefy związków.

Parametry stosowane podczas laserowej obróbki cieplnej warstw azotowanych istotnie wpływały na ich mikrostrukturę, głębokość poszczególnych stref (strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła), jak również na właściwości mechaniczne wytworzonych warstw hybrydowych (modyfikowanych laserowo warstw azotowanych). Cykl szybkiego grania i chłodzenia obrabianego materiału powodował zmiany mikrostruktury w jego strefie przypowierzchniowej. Wpływ LOC na mikrostrukturę gazowo azotowanej stali silnie zależał od gatunku stali, jej składu chemicznego i fazowego, jej właściwości fizycznych, jak również od parametrów stosowanej obróbki laserowej. Było oczywiste, że strefa laserowo przetopiona mogła być wytworzona wyłącznie wtedy, gdy temperatura przy powierzchni była wyższa, niż temperatura topnienia obrabianego materiału. Wtedy strefa przetopiona (SP) i strefa wpływu ciepła (SWC) mogły pojawiać się w mikrostrukturze wytworzonych ścieżek pojedynczych.

Taki proces mógł być klasyfikowany jako LOC z przetopieniem. W przypadku stali, jeśli temperatura próbki osiągała temperaturę topnienia przy powierzchni, szybkość chłodzenia podczas LOC mogła przekraczać krytyczną szybkość chłodzenia. To skutkowało hartowaniem zarówno strefy przetopionej, jak i strefy wpływu ciepła, w których zachodziła przemiana martenzytyczna.

Tablica 5.3. Parametry laserowej obróbki cieplnej [81]

Szybkość skanowania v_l [$m \cdot min^{-1}$]	Średnica wiązki laserowej d [mm]	Założona moc wiązki laserowej P [kW]	Zmierzona moc wiązki laserowej P [kW]	Średnie natężenie promieniowania E (kW/cm ²)
2,24	2	0,260	0,260	8,28
	2	0,364	0,364	11,59
2,88	2	0,260	0,234	7,45
	2	0,364	0,338	10,76
	2	0,442	0,416	13,24
	2	0,546	0,494	15,72
	2	0,598	0,624	19,86
3,84	2	0,260	0,234	7,45
	2	0,364	0,286	9,10
	2	0,442	0,390	12,41
	2	0,546	0,520	16,55
	2	0,598	0,572	18,21
	2	0,650	0,598	19,03

Jeśli maksymalna temperatura podczas LOC była niższa od temperatury topnienia obrabianego materiału, wyłącznie strefa wpływu ciepła mogła być wytwarzana w konsekwencji promieniowania laserowego, a proces był klasyfikowany jako LOC bez przetopienia. W przypadku stali, szybkość chłodzenia większa od krytycznej mogła

skutkować utwardzoną strefą wpływu ciepła o strukturze martenzytycznej. Oczywiście, obecność warstwy azotowanej tuż przy powierzchni mogło znacząco wpływać na głębokość SP i SWC.

Do obliczeń rozkładu temperatury w funkcji odległości od powierzchni w osi pojedynczej ścieżki laserowej zastosowano równania opracowane przez Ashby'ego i Esterlinga [64, 88, 89]. Zastosowane równania wydawały się prostym i użytecznym narzędziem do porównania rozkładu temperatury podczas laserowej obróbki cieplnej przy stosowaniu różnych jej parametrów [81].

Konieczne były jednak pewne założenia, żeby uprościć obliczenia. Absorpcyjność powierzchni A była stała i niezależna od temperatury powierzchni i od głębokości. Właściwości fizyczne obrabianej stali, tj. gęstość ρ , ciepło właściwe C_p , przewodność cieplna λ i dyfuzyjność cieplna α , były stałe i niezależne od temperatury. Początkowa temperatura T_0 była równa temperaturze otoczenia 20°C (293 K) i była stała podczas całego procesu. Wiązka lasera przesuwiała się w kierunku x z szybkością skanowania v_l [81].

Według prac [64, 88-90], gdy wiązka laserowa o mocy P i promieniu r_B została przesunięta w kierunku skanowania x z prędkością v_l , każdy punkt poniżej środka pojedynczej ścieżki laserowej dla $y=0$ osiągał temperaturę $T(z, t)$, zgodnie z równaniem:

$$T(z, t) = T_0 + \frac{AP}{2\pi\lambda v_l [t(t+t_0)]^{\frac{1}{2}}} \times \exp\left\{-\left(\frac{(z+z_0)^2}{4\alpha t}\right)\right\} \quad (5.7)$$

gdzie: $T(z, t)$ -temperatura [K], z -głębokość poniżej środka toru lasera [m], T_0 - temperatura początkowa (otoczenia) [K], A - absorpcyjność powierzchni próbki, P - moc wiązki laserowej [W], λ - przewodność cieplna materiału [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], v_l - szybkość skanowania wiązką laserową [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], t - czas interakcji [s], t_0 - stała czasowa [s], z_0 - stała głębokości [m], α - dyfuzyjność cieplna materiału [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$].

Dyfuzyjność cieplną α można obliczyć za pomocą równania:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (5.8)$$

gdzie: λ - przewodność cieplna materiału [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], ρ - gęstość materiału [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], C_p -ciepło właściwe materiału [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$].

Stałą czasową t_0 zdefiniowano jako czas potrzebny do rozproszenia ciepła na odległość równą promieniowi wiązki lasera r_B :

$$t_0 = \frac{r_B^2}{4\alpha} \quad (5.9)$$

gdzie: r_B - promień wiązki laserowej [m], α - dyfuzyjność cieplna [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$].

Stała głębokości z_0 odpowiada odległości od powierzchni, powyżej której ciepło może dyfundować podczas oddziaływania wiązki laserowej. Czas interakcji można obliczyć jako stosunek promienia wiązki laserowej do szybkości skanowania r_B/v_l . W zależności od relacji między czasem interakcji t , a stałą czasową t_0 , dwa równania można wykorzystać do obliczenia stałej głębokości z_0 .

Jeśli $t \gg t_0$, to stałą głębokości z_0 można obliczyć za pomocą równania:

$$z_0^2 = \left[\frac{r_B}{e} \cdot \left(\frac{\pi\alpha r_B}{v_l} \right)^{1/2} \right] \quad (5.10)$$

gdzie: r_B - promień wiązki laserowej [m], e - podstawa logarytmu naturalnego, α - dyfuzyjność cieplna materiału [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], v_l - szybkość skanowania wiązką laserową [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Natomiast, jeżeli $t \ll t_0$, stałą z_0 można wyrazić równaniem:

$$z_0^2 = \frac{\pi\alpha r_B}{2ev_l} \quad (5.11)$$

gdzie: r_B - promień wiązki laserowej [m], e - podstawa logarytmu naturalnego, α - dyfuzyjność cieplna materiału [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], v_l - szybkość skanowania wiązką laserową [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$].

Zależność między stałą czasową t_0 a czasem interakcji t determinowała wybór równania służącego do obliczania stałej głębokości z_0 . Wartość stałej czasowej t_0 zależała jedynie od promienia wiązki lasera r_B i dyfuzyjności cieplnej obrabianego materiału α .

W prezentowanych badaniach średnica wiązki laserowej była stała ($d = 2 \text{ mm}$). Z tego powodu stała czasowa t_0 była taka sama dla wszystkich rozważanych parametrów obróbki laserowej. Natomiast czas interakcji t był związany z szybkością skanowania v_l . Dlatego wartość t różniła się zależnie od stosowanej szybkości skanowania v_l . Obliczone wartości stałej czasowej t_0 i czasu interakcji t przedstawiono w tabelicy 5.4. W przypadku najmniejszej szybkości skanowania wynoszącej $2,24 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ czas interakcji t był większy od stałej czasowej t_0 . W tych dwóch przypadkach stałą głębokości z_0 obliczono zgodnie z równaniem

(5.10). W przypadku większych szybkości skanowania (2,88 i 3,84 m·min⁻¹) czas interakcji t był mniejszy niż stała czasowa t_0 . W związku z tym w tych przypadkach do obliczenia z_0 zastosowano zależność (5.11) [81].

Właściwości fizyczne stali 42CrMo4, zastosowanej jako podłoże poddane obróbce laserowej, przyjęto jako następujące [91]: gęstość materiału $\rho = 7850 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, przewodność cieplna $\lambda = 42 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, ciepło właściwe materiału $C_p = 473 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Stąd dyfuzyjność cieplna α wynosiła $1,131 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ zgodnie z równaniem (5.8).

Tablica 5.4. Wpływ parametrów laserowej obróbki cieplnej na stałą czasową t_0 i czas interakcji t [81]

Szybkość skanowania v_l [m·min ⁻¹]	Średnica wiązki laserowej d [mm]	Zmierzona moc wiązki laserowej P [kW]	Stała czasowa t_0 [s]	Czas interakcji t [s]	Zależność między t a t_0
2,24	2	0,260	0,0221	0,02679	$t \gg t_0$
	2	0,364	0,0221	0,02679	$t \gg t_0$
2,88	2	0,234	0,0221	0,02083	$t \ll t_0$
	2	0,338	0,0221	0,02083	$t \ll t_0$
	2	0,416	0,0221	0,02083	$t \ll t_0$
	2	0,494	0,0221	0,02083	$t \ll t_0$
	2	0,624	0,0221	0,02083	$t \ll t_0$
3,84	2	0,234	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$
	2	0,286	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$
	2	0,390	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$
	2	0,520	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$
	2	0,572	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$
	2	0,598	0,0221	0,01563	$t \ll t_0$

5.4.5 BADANIA MIKROTWARDOŚCI

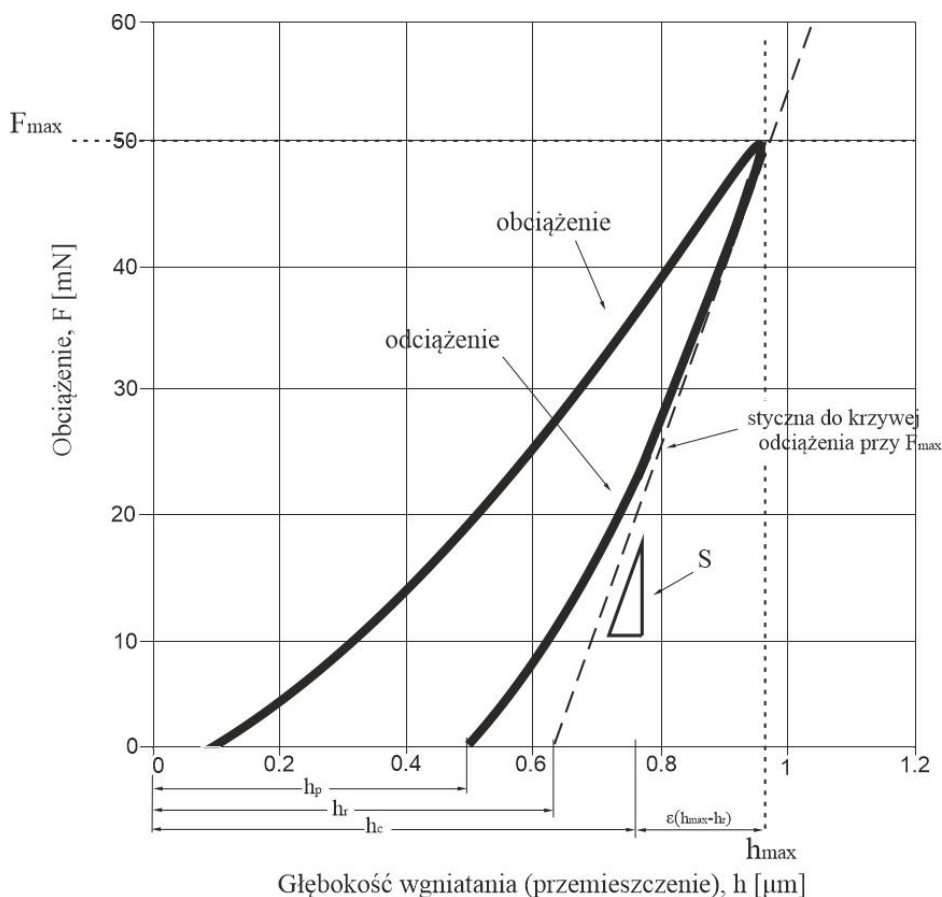
Badania mikrotwardości wytworzonych warstw powierzchniowych przeprowadzono na wypolerowanych przekrojach poprzecznych próbek. Pomiary twardości wykonywano metodą Vickersa przy obciążeniu 0,1 kG (około 0,981 N) na urządzeniu ZWICK 3212B oraz przy obciążeniu 0,05 kG (około 0,49 N) na twardościomierzu Buehler Micromet II. Czas obciążenia wynosił 15 s. Profile mikrotwardości w funkcji odległości od powierzchni wyznaczano w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki. Pomiary były przeprowadzane do głębokości ok. 600 μm , w której występowała już zazwyczaj mikrostruktura charakterystyczna dla podłoża, t.j. ulepszonej cieplnie stali 42CrMo4.

5.4.6 BADANIA WŁAŚCIWOŚCI NANOMECHANICZNYCH

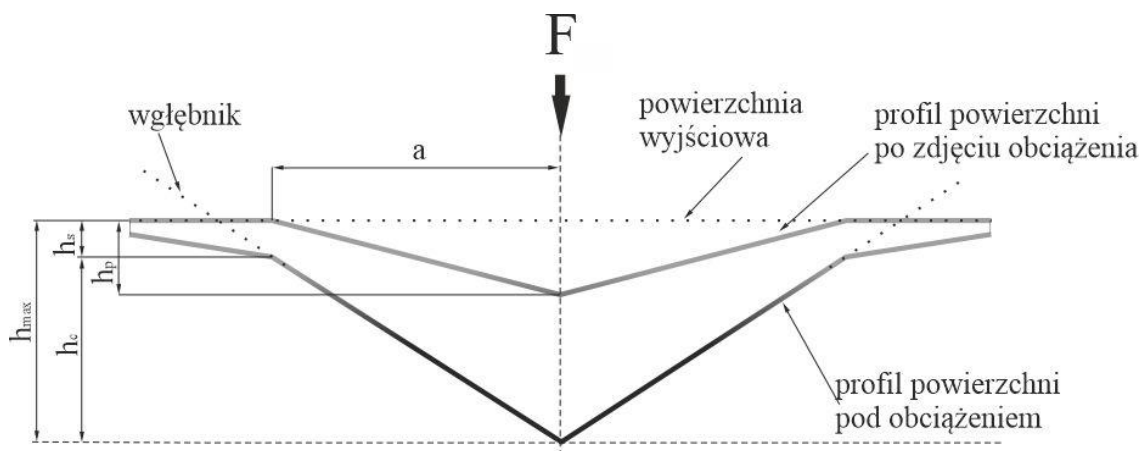
Właściwości nanomechaniczne (twardość i moduł Younga) były badane za pomocą nanoindentera Nanoindentation Tester NHT² firmy Anton Paar, wyposażonego w diamentowy wgłębnik Berkovicha [80, 81]. Badania te umożliwiły pomiar głębokości penetracji wgłębnika przy stosowanym obciążeniu.

Wgłębnik Berkovicha charakteryzuje się kształtem piramidy trójsiennej, w której kąt między osią a pochyloną ścianą wynosi 65,3°. Pomiary wykonano z zastosowaniem obciążenia $F_{max} = 50$ mN. Czas zwiększania obciążenia do maksymalnej wartości (F_{max}) wynosił 30 s. Przez kolejne 10 s próbka była poddawana maksymalnemu obciążeniu, a następnie odciążana przez 30 s. Badanie przeprowadzono na wypolerowanych i trawionych 5% nitaliem zglądach metalograficznych [80, 81].

Podczas testu mierzono zarówno plastyczne, jak i sprężyste odkształcenie materiału. Typowa krzywa wgniatania (krzywa obciążenie-przemieszczenie) otrzymywana podczas tego typu testu została pokazana na rysunku 5.7. Analiza takiej krzywej podczas obciążania i odciążania umożliwiła określenie głębokości styku wgłębnika z próbką. Rejestrowano głębokość penetracji (wgniatania) wgłębnika, czyli jego przemieszczenie, a także obciążenie w funkcji czasu, co pozwoliło na sporządzenie krzywych obciążenie-przemieszczenie opisujących zależność głębokości penetracji wgłębnika od obciążenia. Na rysunku 5.8 przedstawiono przekrój poprzeczny wykonywanego odcisku i parametry głębokości odcisku.



Rys. 5.7. Typowa krzywa obciążenie–przemieszczenie [80]; krzywa obciążania – zwiększanie obciążenia F ; krzywa odciążania – zmniejszanie obciążenia F ; F_{max} – maksymalne obciążenie podczas testu; F – obciążenie stosowane podczas testu; h_{max} – maksymalna głębokość odcisku; h_r – styczna głębokość odcisku; h_p – trwała głębokość odcisku; h_c – głębokość styku wglębnik – próbka przy F_{max} ; S_c – sztywność stykowa; ϵ – stała geometryczna



Rys. 5.8. Schematyczna reprezentacja styku wglębnik-material i parametrów odcisku [80]

Pomiary właściwości nanomechanicznych przeprowadzono w oparciu o teorię Olivera i Pharra [92]. Zgodnie z nią, przy maksymalnym pikcie obciążenia, obciążenie to i głębokość penetracji wgłębnika są równe odpowiednio F_{max} i h_{max} . Podczas odciążania przemieszczenie w wyniku odkształcenia sprężystego jest odzyskiwane, a po całkowitym usunięciu wgłębnika wartość h_p jest uznawana za ostateczną głębokość odcisku (trwałą głębokość odcisku). Trzy kluczowe parametry to: pik obciążenia (F_{max}), głębokość odcisku przy maksymalnym obciążeniu (h_{max}) i sztywność stykowa na początku odciążania (S_{max}). Obciążenie F_{max} było odczytywane bezpośrednio z krzywej wgniatania. Niektóre parametry opisujące głębokość odcisku (h_p , h_{max}), czy też inne parametry (m , S) były szacowane metodą Olivera i Pharra [92] na podstawie zachowania się materiału podczas odciążania.

Obciążenie F w funkcji głębokości wgniatania h opisuje zależność:

$$F = F_{max} \left(\frac{h-h_p}{h_{max}-h_p} \right)^m \quad (5.12)$$

gdzie: m , h_{max} , h_p to parametry, które są dopasowywane.

Podczas odciążania nadal występują zjawiska pełzania i lepkosprężystości. W związku z tym wartość maksymalnej głębokości wgniatania h_{max} może być trudna do odczytania jako punkt danych na krzywej obciążenie-przemieszczenie. Ze względu na złożone zachowanie mechaniki styku pod koniec odciążania (kształt wgłębnika, pełzanie, chropowatość, lepkosprężystość) wartość parametru h_p (trwałej ostatecznej głębokości odcisku) także może nie być łatwa do określenia z krzywej wgniatania.

Sztywność stykową obliczono w następujący sposób:

$$S = m \cdot F_{max} \cdot (h_{max} - h_p)^{-1} \quad (5.13)$$

Należy zauważyć, że sztywność stykowa była mierzona tylko przy maksymalnym pikcie obciążenia i nie nałożono żadnych ograniczeń na dane odciążania, które przyjęto za liniowe podczas każdego etapu zmniejszania obciążenia. Punkt przecięcia stycznej do krzywej odciążania przy maksymalnym obciążeniu z osią głębokości penetracji (przemieszczenia), opisany jako h_r , wyznaczano z zależności:

$$h_r = h_{max} - \frac{F_{max}}{S} \quad (5.14)$$

Głębokość styku wgłębnika z próbką przy F_{max} obliczono w następujący sposób:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot (h_{max} - h_r) \quad (5.15)$$

gdzie: ε - stała geometryczna zależna od kształtu wgłębnika diamentowego; w analizowanym przypadku jest ona szacowana za pomocą wartości m [92].

Twardość wgniatania H_{IT} określa odporność powierzchni na trwałe odkształcenie i zniszczenie. Mierzona wgłębnikiem Berkovicha jest wyznaczana zgodnie z równaniem:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} [Pa] \quad (5.16)$$

gdzie: A_p - odwzorowanie powierzchni styku (teoretycznej lub skalibrowanej); $A_p=f(h_c)$

Dla zmodyfikowanego wgłębnika Berkovicha twardość Vickersa HV_{IT} może być wyrażona jako:

$$HV_{IT} \approx \frac{H_{IT}[MPa]}{10.800} \quad (5.17)$$

Zredukowany moduł sprężystości wzdłużnej E_r obliczono w następujący sposób:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2 \cdot \beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}} \quad (5.18)$$

gdzie: β - współczynnik geometryczny; dla wgłębnika Berkovicha $\beta = 1,034$.

Moduł sprężystości dla płaskiego stanu odkształceń E^* można wyrazić jako:

$$E^* = \frac{1}{\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i}{E_i}} \quad (5.19)$$

gdzie: E_i - moduł sprężystości wgłębnika, ν_i - współczynnik Poissona wgłębnika; dla diamentowego wgłębnika przyjęto $E_i = 1141$ GPa i $\nu_i = 0,07$

Ostatecznie moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga), określane też jako moduł wgniatania, obliczano ze wzoru:

$$E_{IT} = E^* \cdot (1 - \nu_s^2) \quad (5.20)$$

gdzie: ν_s - współczynnik Poissona badanego materiału.

Współczynnik Poissona ν_s zależy od mikrostruktury, czyli od fazy, którą mierzymy. Wartości tego współczynnika dla azotków żelaza były częściej obliczane metodą DFT (teoria funkcjonałów gęstości) [94-102], niż mierzone eksperymentalnie [103]. W przypadku fazy ε -Fe₂₋₃N obliczone wartości wahały się od 0,26 do 0,32 [95, 99-102], natomiast dane eksperymentalne wskazywały na wartość 0,32 [103]. Ze względu na te duże rozbieżności danych literaturowych, w niniejszej pracy do obliczeń przyjęto średnią wartość współczynnika Poissona $\nu_s = 0,3029$. Dla fazy γ' -Fe₄N dane literaturowe zawierały wyłącznie obliczone współczynniki Poissona [94-98]. Ich wartości charakteryzowały się mniejszymi wahaniami w granicach 0,336-0,36. Do obliczeń na potrzeby niniejszej pracy przyjęto ich uśrednioną wartość $\nu_s = 0,3532$. Pomiary w strefie $\varepsilon+\gamma'$ wymagały przyjęcia do obliczeń średniej wartości współczynnika Poissona $\nu_s = 0,3281$, biorąc pod uwagę założone wcześniej współczynniki dla obu tych faz. Standardową wartość współczynnika Poissona $\nu_s = 0,3$ przyjęto do obliczeń modułu Younga w strefie dyfuzyjnej, strefie przetopionej, strefie wpływu ciepła oraz w materiale podłoża [80, 81].

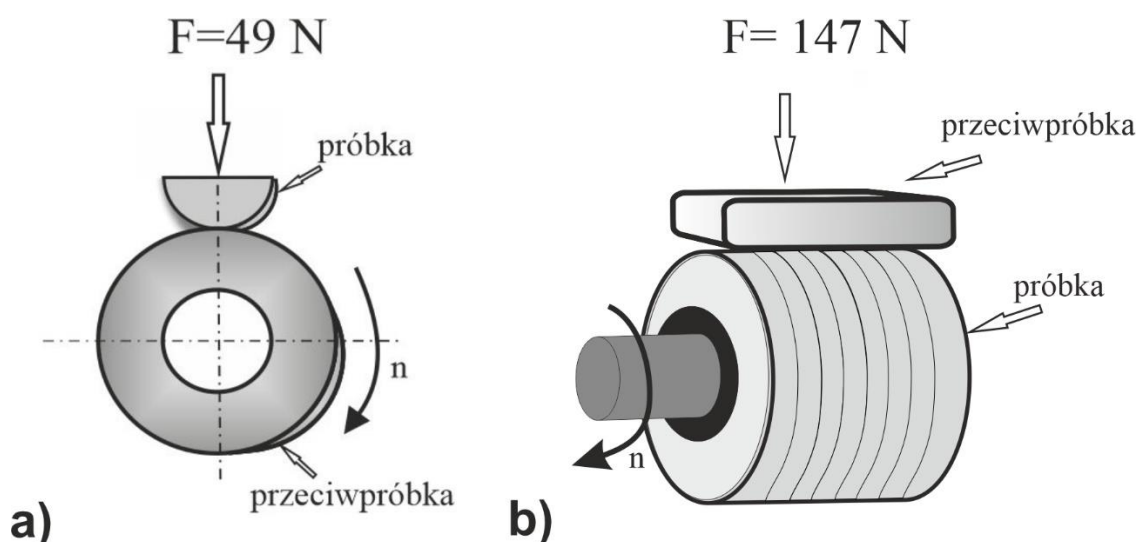
5.4.7 BADANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIU PRZEZ TARCIE

Badano odporność na zużycie przez tarcie warstw azotowanych oraz warstw hybrydowych, tj. azotowanych i poddanych laserowej modyfikacji. Badania przeprowadzono zarówno na próbkach walcowych [79, 82], jak i próbkach o kształcie pierścienia [86]. W przypadku warstw azotowanych poddanych dodatkowej laserowej obróbce cieplnej do badań zastosowano próbki ze ścieżkami wielokrotnymi wytworzonymi po linii śrubowej na całej ich zewnętrznej powierzchni. Testy zużycia prowadzono na maszynie badawczej MBT-01 typu Amsler.

W pierwszym przypadku para trąca składała się ze specjalnie przeciętej wzdłuż osi próbki walcowej z wytworzoną warstwą oraz przeciwpróbki w kształcie pierścienia wykonanej z utwardzonej cieplnie stali łożyskowej 100CrMnSi6-4 o twardości 64 HRC. Badania zużycia prowadzono przez 2 h w warunkach tarcia suchego (niesmarowany styk przesuwny) przy obciążeniu $F=49$ N (5 kG), nieruchomej próbce i prędkości stycznej przeciwpróbki 0,26 m/s, wynikającej z jej prędkości obrotowej $n=250$ min⁻¹ i jej zewnętrznej średnicy 20 mm [79, 82].

W drugim przypadku zastosowano parę trącą składającą się z próbki w kształcie pierścienia i przeciwpróbki z węglika spiekanego S20 (węglika wolframu w osnowie

kobaltowej) o twardości 1500 HV i gęstości $11,6 \text{ g/cm}^3$, zawierającego 78 % WC, 14% (TiC+TaC+NbC) i 8% Co. Również w tym przypadku stosowano testy w warunkach tarcia suchego przy większym jednak obciążeniu $F=147 \text{ N}$ (15 kG). Tym razem próbka z badaną warstwą powierzchniową wprowadzana była w ruch obrotowy, a jej prędkość styczna wynosiła również $0,26 \text{ m/s}$, co wynikało z prędkości obrotowej $n=250 \text{ min}^{-1}$ i zewnętrznej średnicy próbki 20 mm. Zastosowano też dłuższy czas testu, który wynosił 4 h. Przeciwpółka w postaci płytki o wymiarach 12 mm x 12 mm x 4,5 mm pozostawała nieruchoma podczas testów [86]. Schemat pary trącej dla obu analizowanych przypadków pokazano na rysunku 5.9.



Rys. 5.9. Schemat pary trącej w badaniach odporności na zużycie przez tarcie przy zastosowaniu próbek walcowych (a) [79, 82] oraz próbek w kształcie pierścienia (b) [86]

Powierzchnie próbek nie były specjalnie przygotowywane do testów zużycia. Odporność badanych próbek na zużycie przez tarcie oceniano przy pomocy wskaźnika intensywności zużycia masowego I_{mw} , definiowanego jako ubytek masy przypadający na jednostkę powierzchni tarcia (S) w jednostce czasu (t) [79, 86]. Wskaźnik ten odpowiadał współczynnikowi kierunkowemu prostej na wykresie wartości $\Delta m/S$ w funkcji czasu testu t w okresie zużycia ustalonego i był obliczany z zależności:

$$I_{mw} = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \left[\frac{\text{mg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right] \quad (5.21)$$

gdzie: Δm - ubytek masy [mg], S - powierzchnia tarcia [cm^2], t - czas testu [h]

W przypadku próbek walcowych powierzchnia tarcia S zmieniała się podczas testu zużycia ze względu na zwiększające się wymiary wytartej ścieżki. W związku z tym mierzono szerokości i długości wytartej ścieżki, a powierzchnię tarcia obliczano dla każdego pomiaru ubytku masy. W przypadku próbek o kształcie pierścienia powierzchnię tarcia stanowiła cała ich zewnętrzna powierzchnia walcowa zmniejszająca się nieznacznie wskutek zużycia, które skutkowało zmniejszeniem zewnętrznej średnicy próbki. W związku z tym każdemu pomiarowi masy próbki towarzyszył pomiar jej średnicy zewnętrznej i wysokości

W wybranych przypadkach ocenę odporności na zużycie próbek [82] i przeciwpróbek [79, 82] przeprowadzono określając względny ubytek masy $\Delta m/m_i$, opisany zależnością:

$$\frac{\Delta m}{m_i} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (5.22)$$

gdzie: Δm - ubytek masy próbki lub przeciwpróbki [mg], m_i - początkowa masa próbki lub przeciwpróbki [mg], m_f - końcowa masa próbki lub przeciwpróbki [mg].

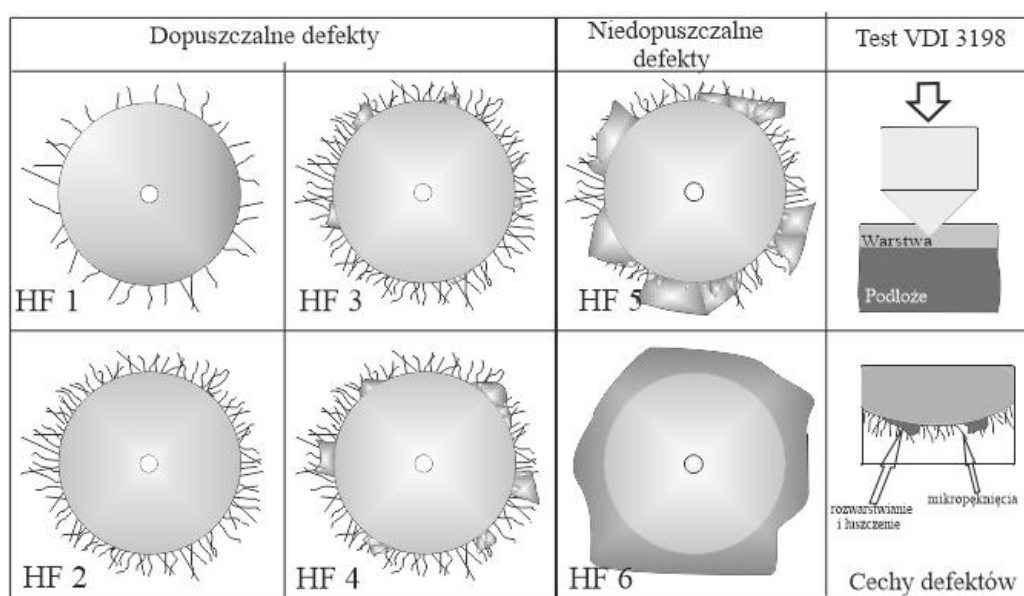
W celu określenia mechanizmu zużycia, zużyte powierzchnie próbek i przeciwpróbek obserwowano po teście przy pomocy mikroskopu skaningowego.

5.4.8 BADANIA KOHEZJI

Powszechnie stosowanym testem do badania adhezji powłok jest test pomiaru twardości metodą Rockwella w skali C przeprowadzany zgodnie z normą VDI 3198 [104]. W niniejszej pracy test ten został zastosowany do badania kohezji (spójności) wytworzonych technologicznych warstw wierzchnich (warstw azotowanych i laserowo modyfikowanych warstw azotowanych). Zasada tej metody badawczej została przedstawiona w prawej górnej części rysunku 5.10. Stożkowy wgłębnik diamentowy penetruje powierzchnię badanej warstwy, wywołując w ten sposób silne odkształcenia plastyczne w podłożu i pękanie warstwy. Warunkiem koniecznym do spełnienia podczas wykonywania testu jest to, że próbka musi być co najmniej dziesięć razy grubsza, niż głębokość wnikania wgłębnika w materiał. Rodzaj i ilość zniszczeń lub uszkodzeń wokół odcisku wskazują z jednej strony na jakość kohezji (spójności) warstwy, a z drugiej – jej kruchość.

Stopień spójności i kruchości warstwy określano na podstawie obserwacji odcisku przy pomocy mikroskopu świetlnego. Zwracano przy tym uwagę na mikropęknięcia wokół odcisku oraz ewentualne oznaki łuszczenia, czy rozwarstwienia materiału wokół odcisku.

Otrzymane obrazy odcisków porównywano ze skalą wzorców opisaną w normie VDI 3198 [104], klasyfikującą obserwowane zniszczenie powierzchni według sześciu wzorców: od HF1 do HF6. Skalę tę pokazano na rysunku 5.10 wraz z możliwym rodzajem i intensywnością zniszczeń materiału wokół odcisku. Pierwsze cztery wzorce HF1-HF4 wskazują na akceptowalną kohezję badanej warstwy. Natomiast dwa ostatnie wzorce (HF5 i HF6) ujawniają zniszczenia wokół odcisku świadczące o niewystarczającej kohezji warstwy [105].



Rys. 5.10. Zasada testu kohezji warstw i skala wzorców stosowana w ocenie kohezji [104, 105]

6. WYNIKI BADAŃ

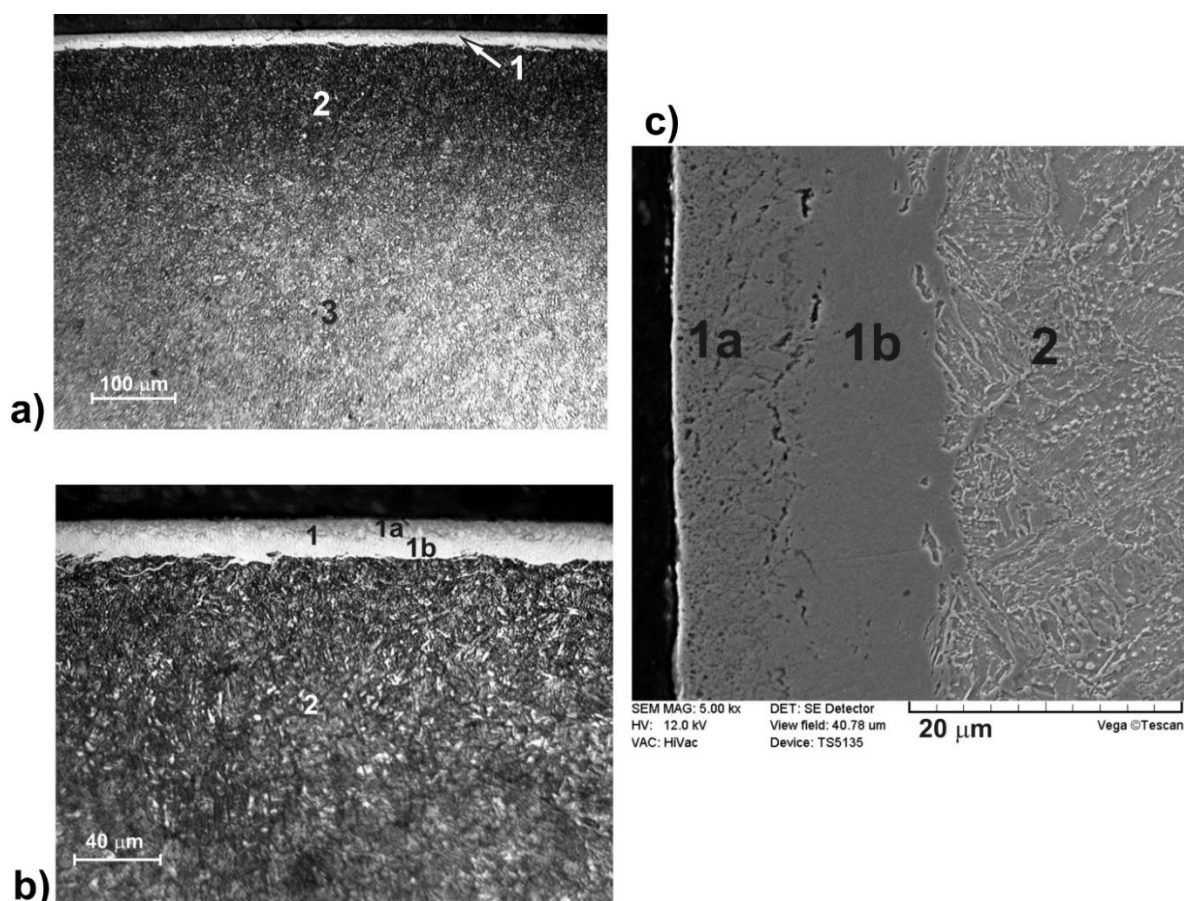
6.1 MIKROSTRUKTURA, SKŁAD CHEMICZNY I FAZOWY WARSTW

6.1.1 WARSTWA AZOTOWANA

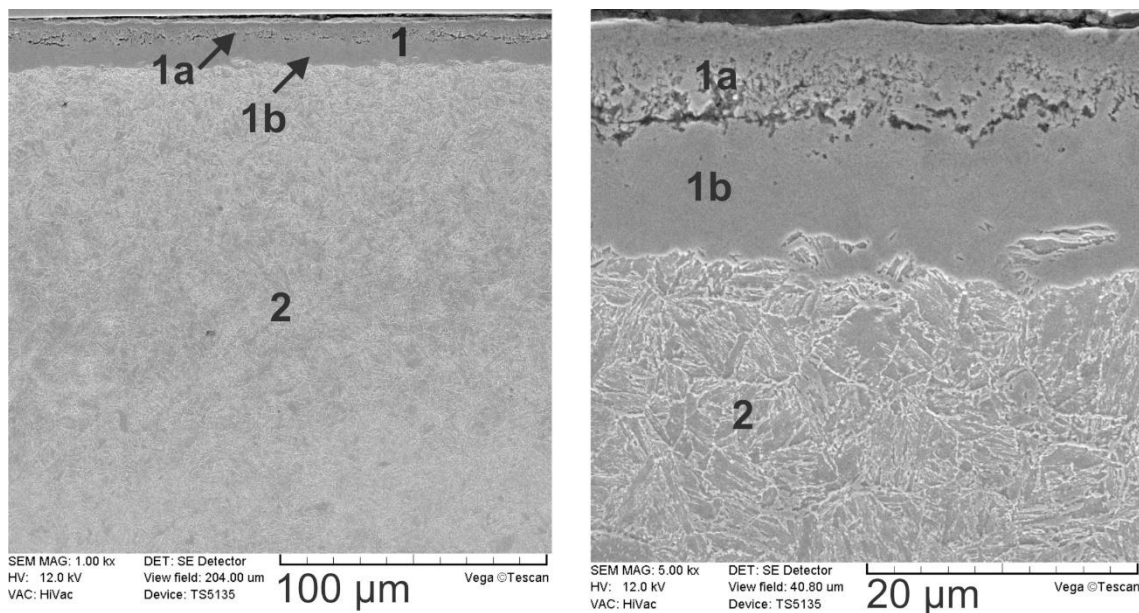
Przed regulowanym azotowaniem gazowym próbki ze stali 42CrMo4 poddano hartowaniu martenzytycznemu oraz wysokiemu odpuszczaniu, czyli ulepszaniu cieplnemu. Po takiej obróbce cieplnej wyjściową mikrostrukturę materiału stanowił wysoko odpuszczony martenzyt, czyli sorbit (mieszanina ferrytu i cementytu, powstała w wyniku przemiany dyfuzyjnej martenzytu). Mikrostruktura warstwy azotowanej była konsekwencją zmiennego potencjału azotowego stosowanego podczas regulowanego azotowania gazowego, które przeprowadzono w dwóch podstawowych wariantach (patrz rozdział 5.2).

Pierwszy proces azotowania prowadzono w temperaturze 570 °C przez 4 godziny przy zmiennym potencjale azotowym (Rys. 5.2) według wariantu Ia [79, 80, 82, 83] oraz wariantu Ib [81, 84-86] w celu otrzymania warstwy składającej się ze strefy związków (azotków) $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ o ograniczonej grubości i strefy dyfuzyjnej (azotowania wewnętrznego). Obecność porowatych azotków $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ przy powierzchni była wskazana, żeby sprawdzić wpływ promieniowania laserowego na mikrostrukturę tej strefy. W związku z tym w trakcie azotowania potencjał azotowy w wariantach Ia i Ib był stopniowo zmniejszany do końcowej wartości 2 atm^{-0,5}, co sprzyjało szybkiemu tworzeniu się strefy azotków żelaza. Jednocześnie potencjał ten był większy od potencjału granicznego między fazami γ' i ϵ na wykresie Lehrera, osiągającego wartość nieznacznie przekraczającą 1 atm^{-0,5} w zastosowanej temperaturze. Obrazy z mikroskopu optycznego (OM) i skaningowego (SEM) mikrostruktury stali 42CrMo4 po regulowanym procesie azotowania gazowego próbek walcowych [79, 80, 82] i próbek o kształcie pierścienia [83] według wariantu Ia przedstawiono na rysunku 6.1. Proces regulowanego azotowania gazowego pozostałych próbek w kształcie pierścienia przeprowadzono według wariantu Ib [81, 84-86], a mikrostrukturę warstwy azotowanej pokazano na rysunku 6.2. Efekt regulowanego azotowania gazowego był podobny w obu przypadkach. Mikrostruktura warstwy azotowanej, otrzymanej w wariantach Ia i Ib, składała się z białej strefy związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ (1) oraz strefy dyfuzyjnej (2). Poniżej strefy dyfuzyjnej widoczny jest materiał podłoża o strukturze sorbitu (3). W strefie związków są

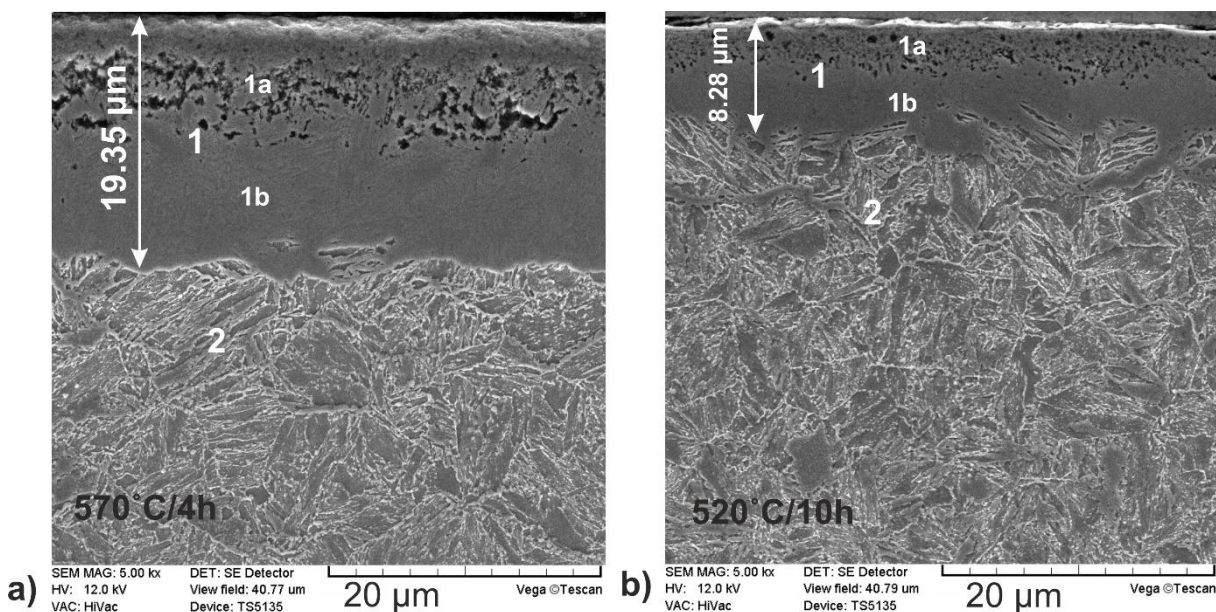
widoczne dwie strefy (Rys. 6.1b, 6.1c, 6.2). W pobliżu powierzchni pojawiały się porowate azotki żelaza ϵ -Fe₂₋₃N (strefa 1a). Poniżej tej strefy widoczna jest bardziej zwarta strefa (oznaczona jako 1b) z azotkami γ' i ϵ . Faza γ' -Fe₄N pojawiała się głównie z powodu wydzielania się jej z azotków ϵ podczas chłodzenia. Grubość całej strefy związków (1) przy powierzchni wynosiła ok. 20 μm , natomiast grubość porowatej strefy ϵ (1a) wahała się od 8 do 10 μm [79-86]. Strefa dyfuzyjna (2) składała się z sorbitu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . Łączna grubość wytworzonej zgodnie z wariantami Ia i Ib warstwy azotowanej na podstawie obserwacji mikrostruktury wynosiła około 450 μm [79-86]. Poniżej strefy dyfuzyjnej mikrostruktura charakteryzowała się występowaniem sorbitu, otrzymanego w wyniku objętościowej obróbki cieplnej (ulepszanie cieplne) przeprowadzonej przed azotowaniem.



Rys. 6.1. Mikrostruktura warstwy azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ia zmian potencjału azotowego wytworzona na stali 42CrMo4 [79, 80, 82, 83]: obrazy OM (a, b) i SEM (c); 1 - strefa związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$; 1a - strefa azotków ϵ ; 1b - strefa azotków $\epsilon+\gamma'$; 2 - strefa dyfuzyjna (sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ'); 3 – podłoże (sorbit).



Rys. 6.2. Mikrostruktura warstwy azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ib zmian potencjału azotowego wytworzona na stali 42CrMo4 [81, 84-86]: obrazy SEM przy różnym powiększeniu; 1 - strefa związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$; 1a - strefa azotków ε ; 1b - strefa azotków $\varepsilon+\gamma'$; 2 - strefa dyfuzyjna (sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ')

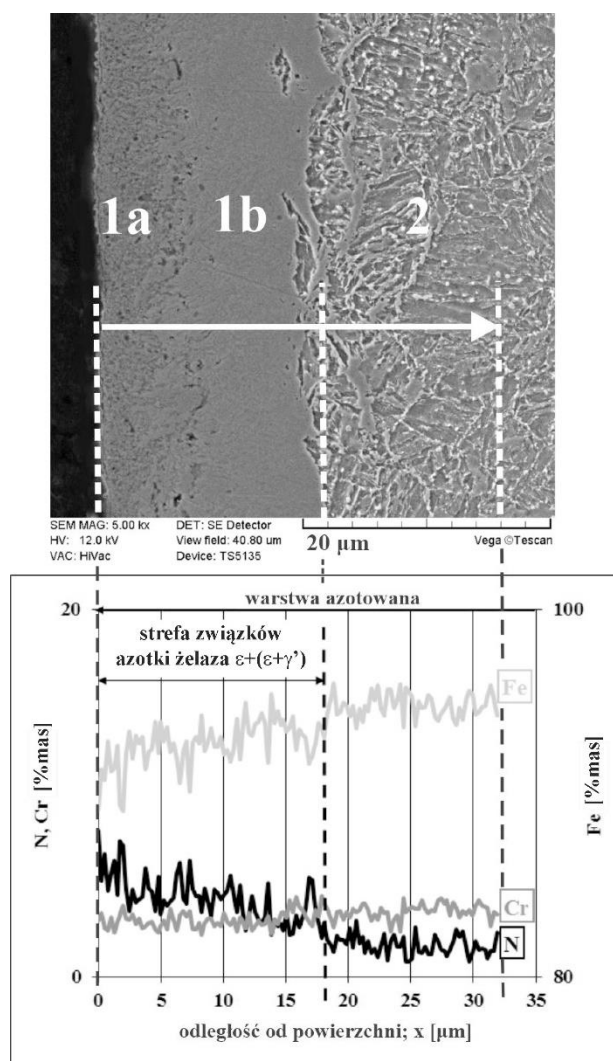


Rys. 6.3. Mikrostruktura warstw azotowanych gazowo wytworzonych na stali 42CrMo4: zgodnie z wariantem Ib zmian potencjału azotowego (a) oraz zgodnie z wariantem II zmian potencjału azotowego (b) [84]: obrazy SEM przy tym samym powiększeniu; 1 - strefa związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$; 1a - strefa azotków ε ; 1b - strefa azotków $\varepsilon+\gamma'$; 2 - strefa dyfuzyjna (sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ')

Drugi proces regulowanego azotowania gazowego prowadzono w temperaturze 520 °C przez 10 godzin przy zmiennym potencjale azotowym (Rys. 5.3) według wariantu II [84]. Proces miał doprowadzić do eliminacji lub znacznego ograniczenia udziału porowatej fazy ϵ w strefie związków. W związku z tym, już po 170 minutach procesu potencjał azotowy został obniżony do wartości mniejszej od 1 atm^{-0,5}, która zgodnie z wykresem Lehrera [9] nie powinna skutkować wytworzeniem strefy ϵ . Jednak pierwsza faza procesu, w której potencjał azotowy był znacznie większy, trwała prawdopodobnie zbyt długo, żeby całkowicie wyeliminować azotki ϵ ze strefy związków.

Mikrostrukturę stali 42CrMo4 po regulowanym procesie azotowania gazowego próbek o kształcie pierścienia [84] według wariantu II pokazano na rysunku 6.3b, porównując ją z mikrostrukturą otrzymaną w wyniku realizacji wariantu Ib (Rys. 6.3a). W mikrostrukturze można było wyróżnić strefę związków (1) o znacznie mniejszej grubości (ok. 8 μm) w porównaniu ze strefą związków otrzymaną w wariantcie Ib (ok. 20 μm) oraz strefę dyfuzyjną (2). W wyniku realizacji wariantu II znacznie ograniczono grubość porowatej strefy azotków ϵ (do ok. 3 μm), choć nie udało się jej całkowicie wyeliminować. Strefa związków nadal składała się ze strefy azotków ϵ (1a) o ograniczonej grubości oraz strefy azotków $\epsilon+\gamma'$ (1b).

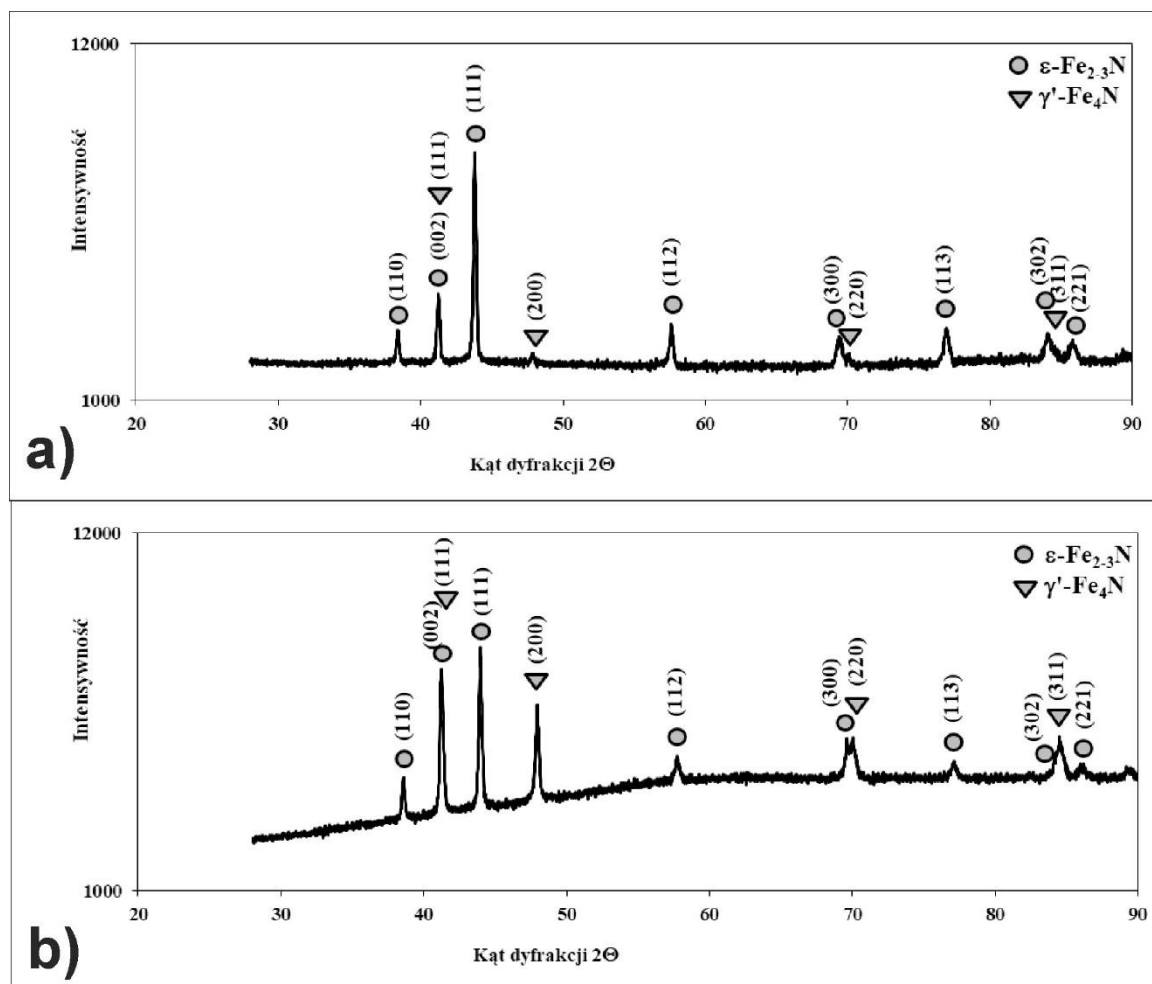
Wytworzenie warstwy azotowanej zmieniło skład chemiczny materiału podłoża (ulepszonej cieplnie stali 42CrMo4) przy powierzchni. Dlatego też, profile stężenia głównych pierwiastków analizowano metodą EDS. Liniową mikroanalizę rentgenowską dla próbki azotowanej zgodnie z wariantem Ia przeprowadzono do głębokości 32 μm z uwzględnieniem stężenia żelaza, chromu i azotu. Obraz mikrostruktury z mikroskopu skaningowego z zaznaczoną linią pomiarową oraz wyniki mikroanalizy rentgenowskiej w postaci profili stężeń badanych pierwiastków w funkcji odległości od powierzchni przedstawiono na rysunku 6.4 [79]. Wyraźnie było widoczne zwiększenie stężenia azotu przy powierzchni, zwłaszcza w strefie azotków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$. Spowodowało to spadek zawartości żelaza w tym obszarze w porównaniu ze strefą dyfuzyjną. Jednocześnie nie zaobserwowano istotnych różnic w zawartości chromu. Na tej podstawie można przypuszczać, że azotki chromu nie pojawiały się w strefie związków jako oddzielna faza.



Rys. 6.4. Wyniki liniowej mikroanalizy rentgenowskiej stali 42CrMo4 azotowanej gazowo według wariantu Ia [79]: liniowe profile stężeń Fe, Cr, N wraz z obrazem SEM mikrostruktury i zaznaczoną linią pomiarową; 1a - strefa azotków ϵ ; 1b - strefa azotków $\epsilon+\gamma'$; 2 - strefa dyfuzyjna

Analizę fazową przeprowadzano metodą dyfrakcji rentgenowskiej bezpośrednio po regulowanym azotowaniu gazowym na powierzchni. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskano stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$. Z uwagi na stosunkowo niewielką głębokość wnikania takiego promieniowania w materiały metaliczne [106-108] pozwalało to na identyfikację faz właściwie tylko w strefie związków. Wyniki analizy fazowej zaprezentowano na rysunku 6.5 dla wariantu Ia zmian potencjału azotowego oraz dla wariantu II. W obu przypadkach w strefie związków zidentyfikowano azotki $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ i $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$. Dyfraktogram warstwy azotowanej wytworzonej w wariantcie II charakteryzował się mniejszą intensywnością pików

od fazy ε , a większą intensywnością pików przypisanych fazie γ' . To mogło potwierdzać zmniejszony udział porowatych azotków $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ w strefie związków. Nie zaobserwowano pików od faz występujących w strefie dyfuzyjnej (azotowania wewnętrznego).

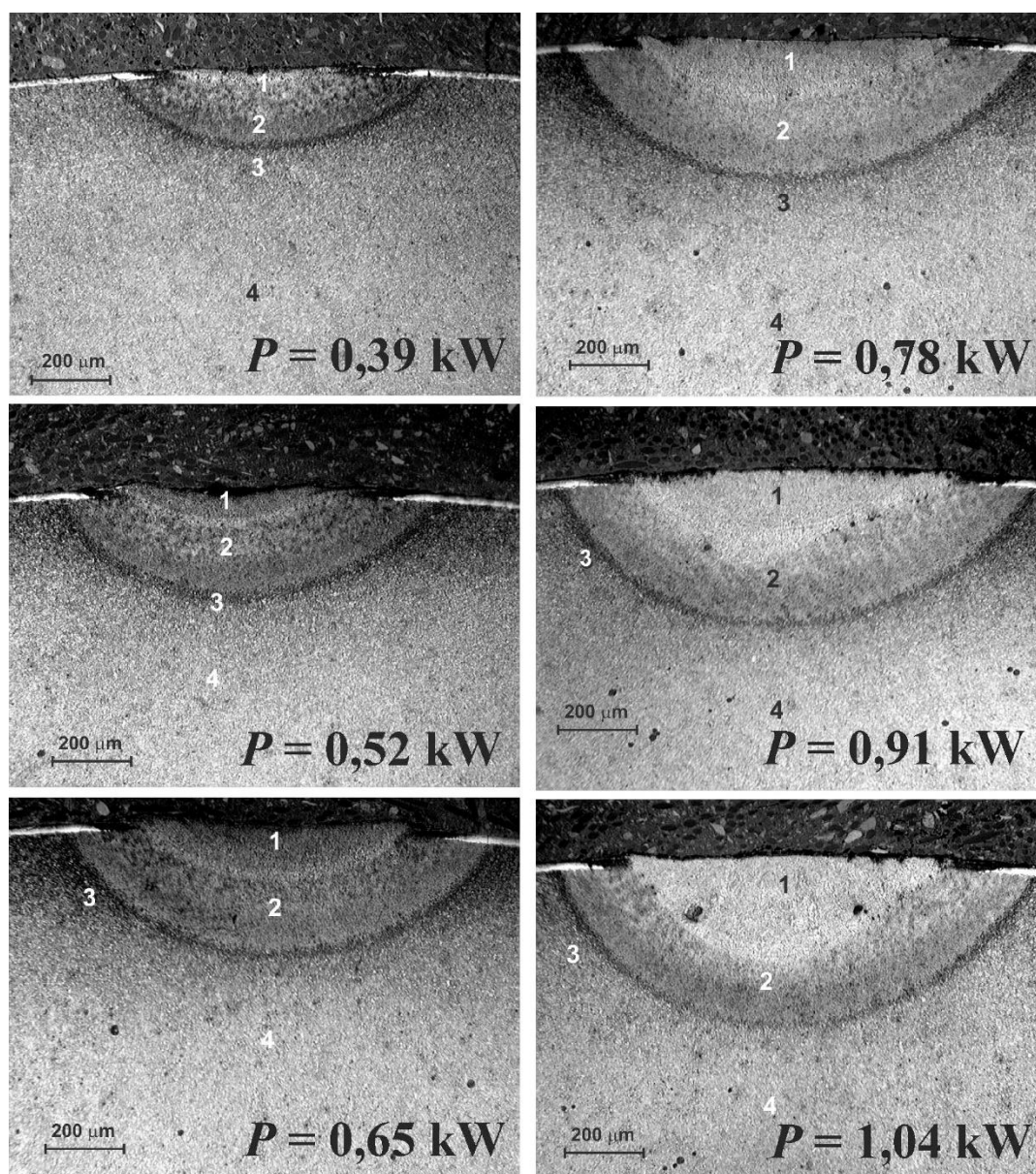


Rys. 6.5. Dyfraktogramy rentgenowskie warstwy azotowanej wytworzonej na stali 42CrMo4 przy zastosowaniu wariantu Ia zmian potencjału azotowego [79, 80] (a) oraz wariantu II (b)

6.1.2 WARSTWA AZOTOWANA MODYFIKOWANA PRZY POMOCY POJEDYNCZYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

Po procesie regulowanego azotowania gazowego przeprowadzono laserową obróbkę cieplną wytwarzając pojedyncze ścieżki laserowe na próbkach walcowych [79, 82] i w kształcie pierścienia [81, 83-85]. Stosowano różne parametry obróbki laserowej, zmieniając moc wiązki laserowej (P) i szybkość skanowania wiązką (v), co skutkowało

laserową modyfikacją warstw azotowanych z przetopieniem lub (rzadziej) bez widocznych oznak przetopienia strefy związków.

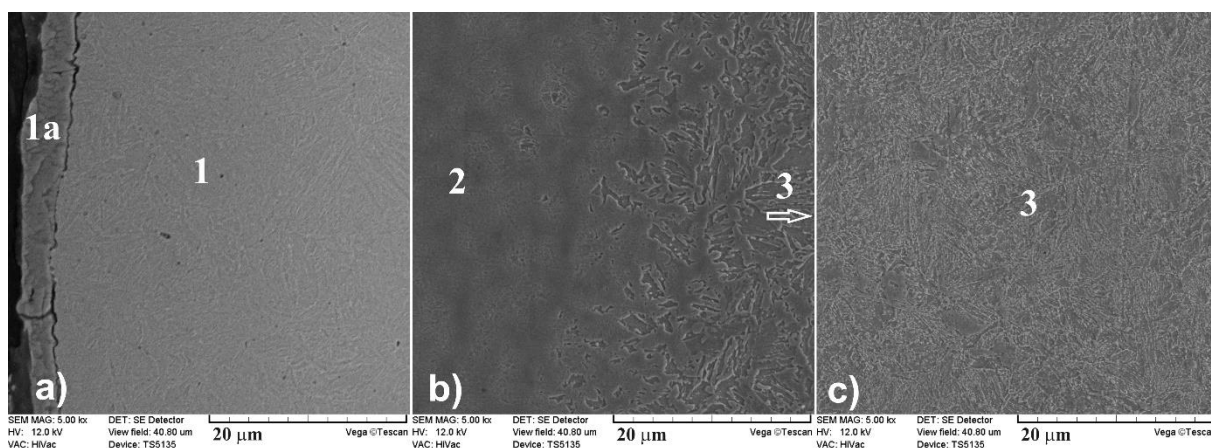


Rys. 6.6. Obrazy OM mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych (wariant Ia) próbkach walcowych [79] przy różnej mocy wiązki laserowej P i stałej szybkości skanowania wiązką $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; 1- strefa przetopiona (SP), 2- strefa wpływu ciepła (SWC), 3- strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej na mikrostrukturę, 4- materiał podłoża (ulepszana cieplnie stal 42CrMo)

Mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na próbce walcowej azotowanej zgodnie z wariantem Ia przedstawiono na rysunku 6.6 [79]. Zastosowane

parametry obróbki to szybkość skanowania $v_f=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ oraz moc wiązki laserowej (P) w zakresie od 0,39 do 1,04 kW. Wszystkie wartości zastosowanej mocy wiązki laserowej powodowały przetopienie warstwy azotowanej przy wybranej szybkości skanowania. W mikrostrukturze zostały zidentyfikowane cztery strefy: strefa przetopiona (SP) oznaczona jako 1, strefa wpływu ciepła (SWC) oznaczona jako 2, strefa dyfuzyjna (azotowania wewnętrznego) bez widocznego wpływu obróbki laserowej na jej mikrostrukturę (3) oraz materiał podłoża (ulepszona cieplnie stal 42CrMo4) oznaczony jako 4. Pierwsze trzy strefy stanowiły mikrostrukturę wytworzonej warstwy hybrydowej (azotowanej i laserowo modyfikowanej).

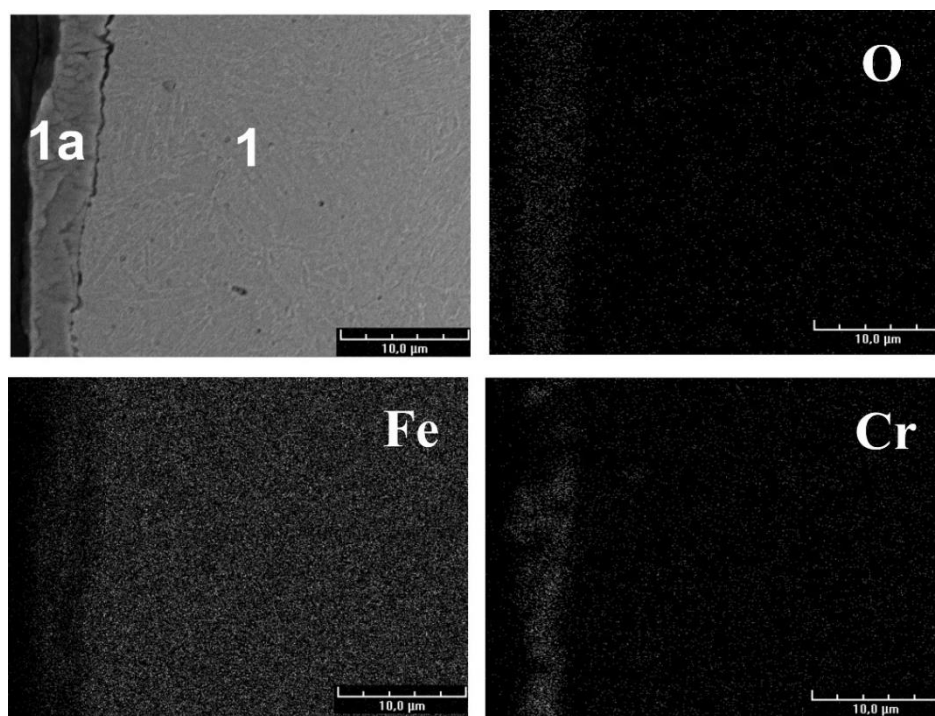
Szczegółową analizę mikrostruktury ścieżki wytworzonej przy mocy wiązki 0,39 kW pokazano na obrazach SEM z mikroskopu skaningowego (Rys. 6.7). W strefie przetopionej mikrostruktura składała się głównie z gruboiglastego martenzytu (Rys. 6.7a). W strefie wpływu ciepła widoczny był martenzyt drobnoiglasty (Rys. 6.7b). Poniżej tej strefy występowała typowa mikrostruktura dla strefy dyfuzyjnej, tj. sorbit azotowy z wydzieleniami fazy γ' (Rys. 6.7c).



Rys. 6.7. Obrazy SEM pojedynczej ścieżki laserowej wytworzonej wiązką o mocy $P=0,39 \text{ kW}$ na warstwie azotowanej zgodnie z wariantem 1a [79]: mikrostruktura przy powierzchni (a), mikrostruktura przy końcu SWC (b) i mikrostruktura strefy dyfuzyjnej (c); 1 – strefa przetopiona (SP); 1a - cienka warstwa tlenków; 2 – strefa wpływu ciepła (SWC); 3 - strefa dyfuzyjna

Przy powierzchni zaobserwowano cienką warstwę oznaczoną jako 1a. W celu jej identyfikacji wykonano mikroanalizę rentgenowską metodą EDS z uwzględnieniem map żelaza, chromu oraz tlenu (Rys. 6.8). Analiza wyników pokazała zwiększoną zawartość chromu i tlenu oraz zmniejszone stężenie żelaza w obszarze oznaczonym jako 1a (Rys. 6.8).

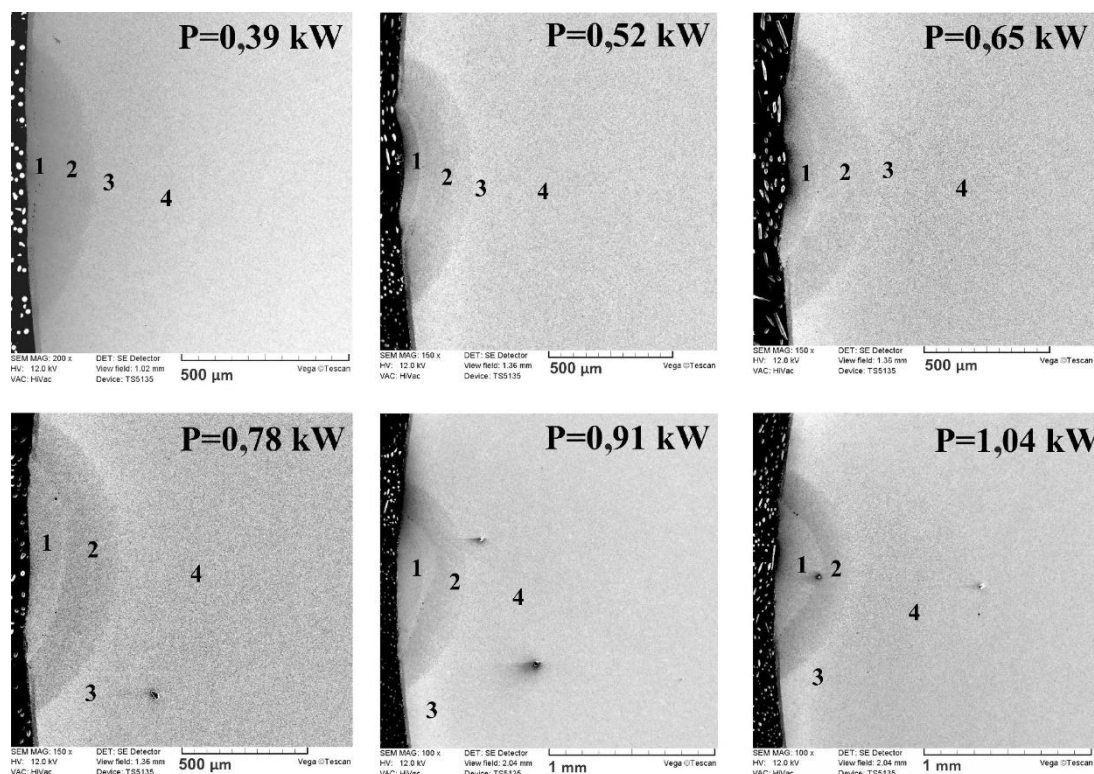
Prawdopodobnie tlenki żelaza i chromu pojawiły się w tym obszarze z powodu niekontrolowanego utleniania. Powodem tej sytuacji był brak osłony argonem podczas procesu laserowej obróbki cieplnej.



Rys. 6.8. Mapy EDS żelaza, chromu i tlenu przy powierzchni pojedynczej ścieżki laserowej wytworzonej przy $P = 0,39 \text{ kW}$ i $v_l = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ na warstwie azotowanej wg wariantu Ia [79]:. 1 – strefa przetopiona (SP); 1a - tlenki żelaza i chromu.

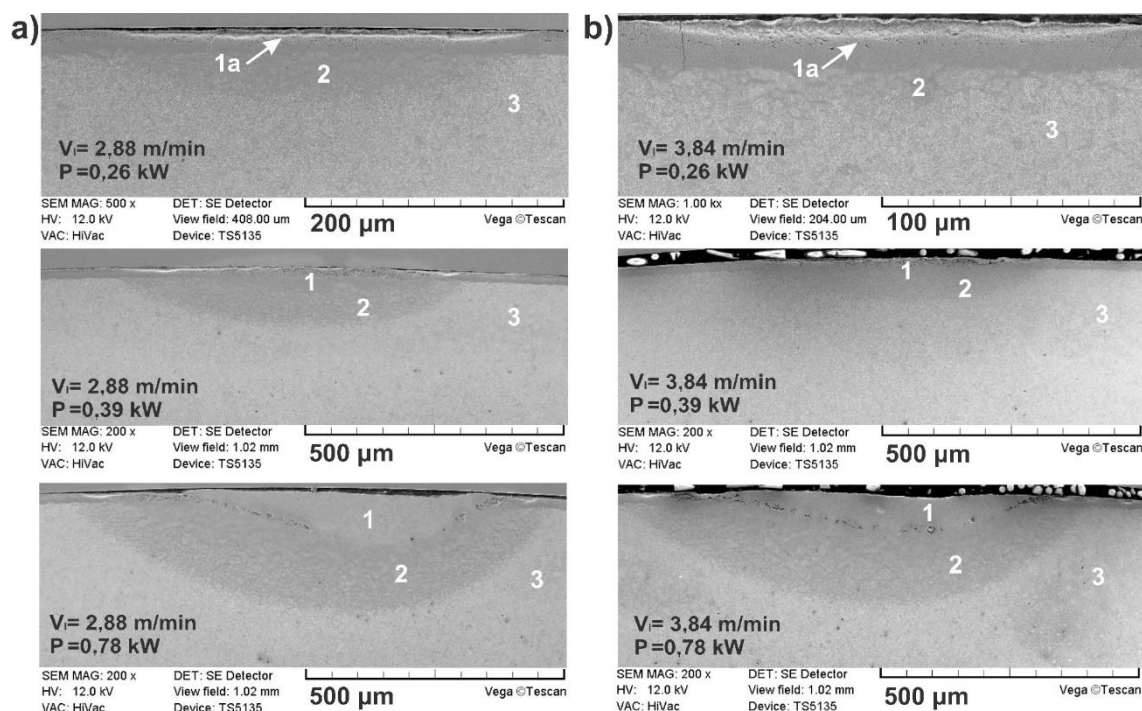
Analizowano też mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach w kształcie pierścienia azotowanych zgodnie z wariantem Ia zmian potencjału azotowego [83]. Przeprowadzono laserową obróbkę cieplną z przetopieniem, stosując moc wiązki laserowej również w zakresie 0,39-1,04 kW i taką samą szybkość skanowania wiązką ($v_l = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Obrazy SEM wytworzonych pojedynczych ścieżek laserowych pokazano na rysunku 6.9. Laserowa modyfikacja wpływała na mikrostrukturę warstwy hybrydowej w podobny sposób, jak w przypadku stosowania próbek walcowych. W mikrostrukturze obrabianego materiału również można było wyróżnić 4 strefy: 1 – strefę przetopioną (SP), 2 – strefę wpływu ciepła (SWC), 3 – strefę dyfuzyjną warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej na jej mikrostrukturę oraz 4 – materiał podłoża (ulepszona cieplnie stal 42CrMo4) [83]. Mikrostruktura tych stref składała się z podobnych faz, jak w przypadku stosowania identycznej obróbki laserowej na próbkach walcowych poddanych wcześniej

identycznemu procesowi regulowanego azotowania gazowego (wariant Ia). W strefie przetopionej (1) obserwowano gruboiglasty martenzyt, a strefa wpływu ciepła (2) zawierała martenzyt drobnoiglasty. W strefie dyfuzyjnej, w której nie obserwowano wpływu laserowej obróbki cieplnej na mikrostrukturę (3), występował sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ' , a w podłożu (4) – sorbit.

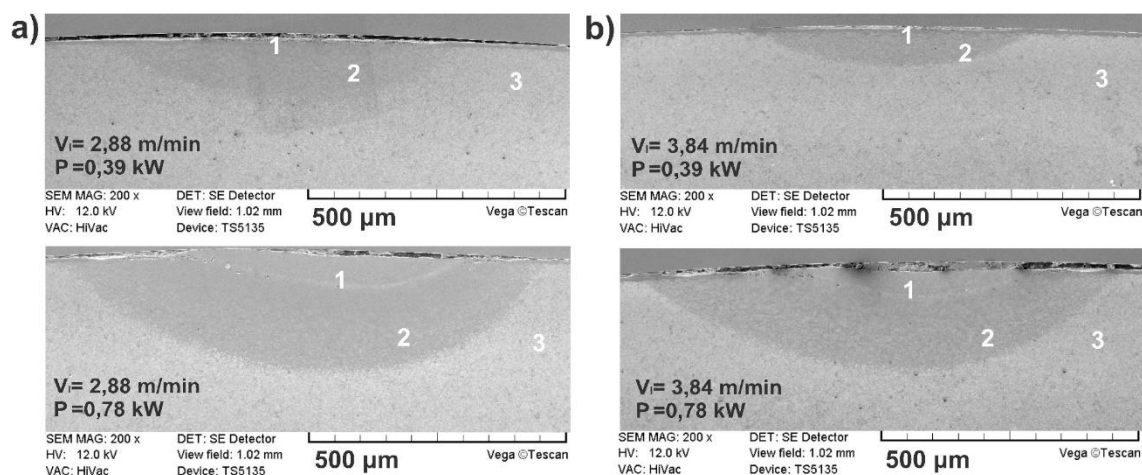


Rys. 6.9. Obrazy SEM mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych (wariant Ia) próbkach w kształcie pierścienia [83] przy różnej mocy wiązki laserowej P i stałej szybkości skanowania wiązką $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; 1- strefa przetopiona (SP), 2- strefa wpływu ciepła (SWC), 3- strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej na mikrostrukturę, 4- materiał podłoża (ulepszana cieplnie stal 42CrMo)

Dwie różne szybkości skanowania wiązką laserową v_l (2,88 i $3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) przy mocy wiązki P w zakresie 0,26-0,91 kW stosowano w pracy [84] przy wytwarzaniu pojedynczych ścieżek laserowych na próbkach w kształcie pierścienia, azotowanych gazowo zgodnie z wariantami Ib i II zmian potencjału azotowego. Wybrane obrazy SEM mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych pokazano na rysunkach 6.10 i 6.11, odpowiednio dla poprzedzającego laserową modyfikację azotowania realizowanego zgodnie z wariantem Ib i II.



Rys. 6.10. Obrazy SEM mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych (wariant Ib) próbkach w kształcie pierścienia przy różnej mocy wiązki laserowej P i szybkościach skanowania wiązką [84]: $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) oraz $v_l=3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (b); 1- strefa przetopiona (SP), 1a – częściowo przetopiona strefa związków, 2- strefa wpływu ciepła (SWC), 3- strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej na mikrostrukturę



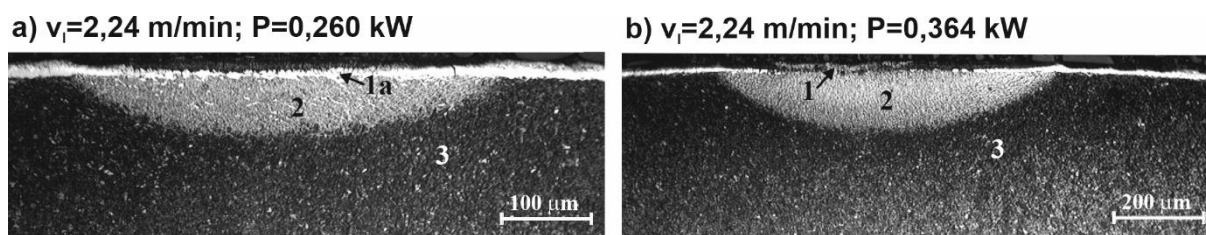
Rys. 6.11. Obrazy SEM mikrostruktury pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych (wariant II) próbkach w kształcie pierścienia przy różnej mocy wiązki laserowej P i szybkościach skanowania wiązką [84]: $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) oraz $v_l=3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (b); 1- strefa przetopiona (SP), 2- strefa wpływu ciepła (SWC), 3- strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej na mikrostrukturę

Laserowa modyfikacja warstw azotowanych, przeprowadzona z przetopieniem oraz bez widocznych oznak przetopienia (zależnie od parametrów obróbki), wpływała na otrzymaną mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych [84]. Obrazy SEM mikrostruktury ścieżek, wytworzonych po azotowaniu gazowym według wariantu Ib, pokazano na rysunku 6.10. Porównano wpływ dwóch różnych szybkości skanowania wiązką v_l (2,88 i 3,84 m·min⁻¹). W przypadku, gdy moc wiązki P mieściła się w zakresie 0,39-0,91 kW, w mikrostrukturze warstwy hybrydowej tak, jak poprzednio, identyfikowano trzy strefy: 1 – strefę przetopioną (SP), 2 – strefę wpływu ciepła (SWC), 3 – strefa dyfuzyjna bez widocznego wpływu obróbki laserowej. SP i SWC były łatwe do zidentyfikowania, a ich mikrostruktura składała się odpowiednio z gruboiglastego i drobnoiglastego martenzytu, co wykazano wcześniej [79]. Pod SWC obserwowano mikrostrukturę typową dla strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej, czyli sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ' . Z kolei mikrostruktura podłoża (sorbit) była typowa dla ulepszonej cieplnie stali 42CrMo4. W przypadku najmniejszej stosowanej mocy wiązki laserowej ($P=0,26$ kW), otrzymana mikrostruktura ścieżek laserowych różniła się od pozostałych. Strefa związków z azotkami żelaza po LOC pozostawała w mikrostrukturze i nadal była widoczna. Tylko porowata strefa azotków ϵ została częściowo przetopiona. Jednocześnie strefa wpływu ciepła widoczna pod strefą związków miała stosunkowo mały zasięg. Takie efekty wpływu LOC na mikrostrukturę obserwowano niezależnie od stosowanej szybkości skanowania. Jedynie wymiary SP i SWC (szerokość i głębokość) były mniejsze w przypadku stosowania większej wartości v_l (Rys. 6.10b).

Identyczne parametry laserowej modyfikacji (moce wiązki laserowej i szybkości skanowania) stosowano po azotowaniu przeprowadzonym zgodnie z wariantem II. Z uwagi na mniejszą grubość strefy związków, obserwowano jej przetopienie przy wszystkich stosowanych mocach wiązki P (0,26-0,91 kW) i różnych szybkościach skanowania wiązką v_l (2,88 i 3,84 m·min⁻¹), przy czym dla większej szybkości skanowania nie wytworzono ścieżki przy mocy wiązki 0,26 kW. Obserwowano mikrostrukturę charakterystyczną dla ścieżek laserowych wytwarzanych z przetopieniem, opisaną powyżej, w której wyodrębnić było można: 1 – SP, 2 – SWC i 3 - strefę dyfuzyjną bez widocznego wpływu obróbki laserowej.

Mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach w kształcie pierścienia po obróbce hybrydowej (regulowanym azotowaniu gazowym zgodnie z wariantem Ib i laserowej obróbce cieplnej) badano także w pracy [81]. Stosowano trzy różne szybkości

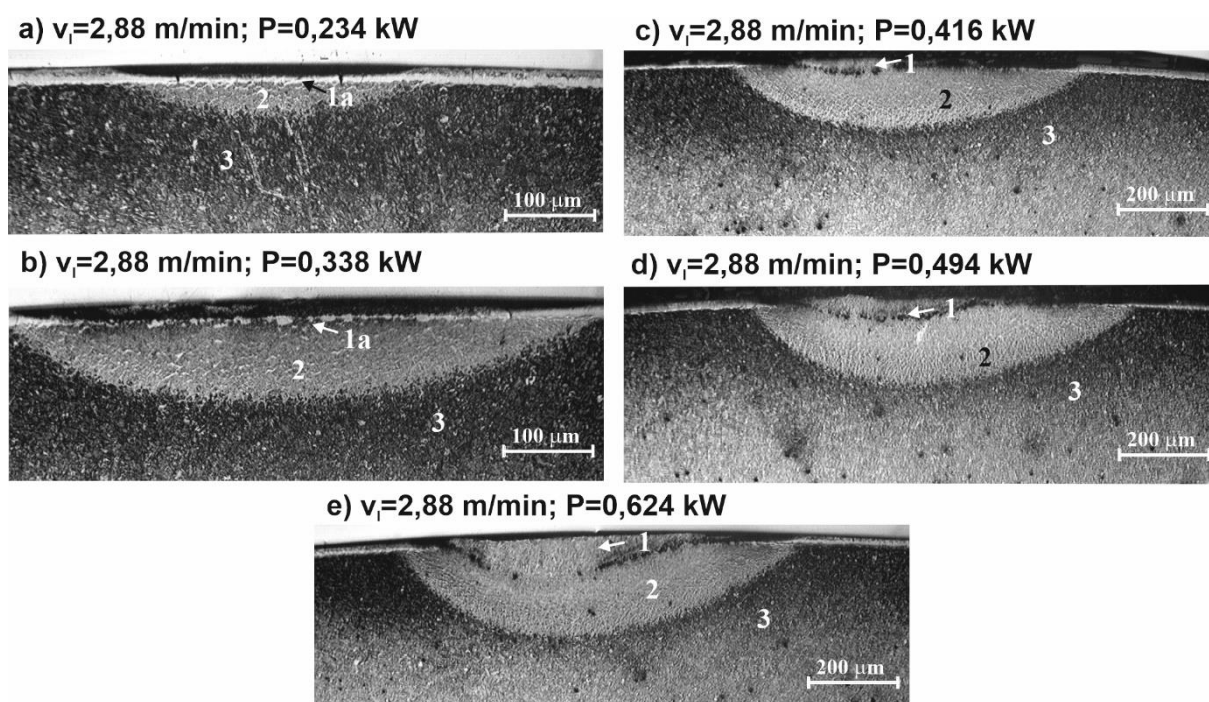
skanowania wiązką ($2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, $2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i $3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) i moc wiązki w zakresie od $0,260$ do $0,624 \text{ kW}$. Obrazy OM mikrostruktury pokazano na rysunkach 6.12, 6.13 i 6.14. Proces LOC przeprowadzono z przetopieniem lub bez widocznych oznak przetopienia strefy związków zależnie od parametrów obróbki modyfikującej mikrostrukturę warstwy azotowanej.



Rys. 6.12. Obrazy OM pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanej zgodnie z wariantem Ib stali 42CrMo4 przy szybkości skanowania $v_l = 2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ [81]; 1 - strefa przetopiona (SP), 1a - częściowo przetopiona strefa związków, 2 - strefa wpływu ciepła (SWC), 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna)

Przy szybkości skanowania wiązką $2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, stosowano tylko dwie wartości mocy wiązki, a mianowicie $0,260$ i $0,364 \text{ kW}$ (Rys. 6.12). Moc wiązki laserowej $0,260 \text{ kW}$ spowodowała wytworzenie częściowo przetopionej strefy związków przy powierzchni (1a) oraz strefy wpływu ciepła (2). Pewna ilość azotków żelaza była ciągle widoczna w strefie związków po LOC. Tylko porowate azotki ϵ , występujące po azotowaniu tuż przy powierzchni, zostały częściowo przetopione (patrz strefa 1a). Ze względu na uzyskiwaną dużą szybkość chłodzenia, przekraczającą krytyczną szybkość chłodzenia, w strefie wpływu ciepła zachodziła przemiana martenzytyczna. Stąd w tej strefie powstawał drobnoiglasty martenzyt azotowy jako przesycony roztwór stały węgla i azotu w żelazie α . Podczas nagrzewania, azot częściowo rozpuszczał się w austenicie, z czego wynikała jego obecność w martenzycie po oziębieniu. Jednakże pewna ilość wydzieleni fazy γ' mogła pozostawać nie rozpuszczona i pojawiać się w strefie wpływu ciepła. Poniżej SWC występowała strefa dyfuzyjna bez widocznych efektów modyfikacji laserowej (3). Jej mikrostruktura składała się z sorbitu azotowego z wydzieleniami fazy γ' . Po modyfikacji laserowej z zastosowaniem większej mocy wiązki ($0,364 \text{ kW}$) otrzymana mikrostruktura była typowa dla laserowego przetopienia warstwy azotowanej. W mikrostrukturze zidentyfikowano trzy strefy: strefę przetopioną (1), strefę wpływu ciepła (2) oraz warstwę azotowaną (dokładniej jej strefę dyfuzyjną) bez

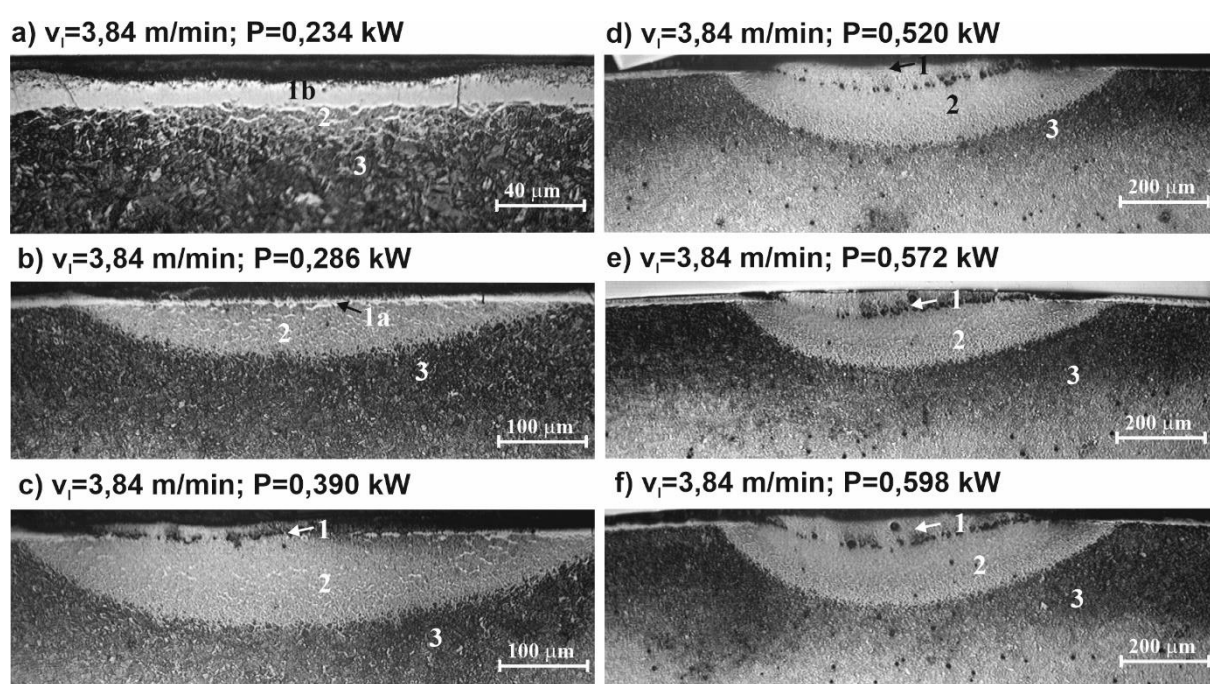
widocznych efektów obróbki laserowej (3). W strefie przetopionej występował gruboigłasty martenzyt azotowy z możliwymi wydzieleniami fazy ε [79]. W strefie wpływu ciepła obserwowano drobnoigłasty martenzyt azotowy z wydzieleniami azotków γ' , a w strefie dyfuzyjnej - sorbit azotowy z wydzieleniami fazy γ' .



Rys. 6.13. Obrazy OM pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanej zgodnie z wariantem Ib stali 42CrMo4 przy szybkości skanowania $v_l = 2,88$ m·min⁻¹ [81]; 1 - strefa przetopiona (SP), 1a - częściowo przetopiona strefa związków, 2 - strefa wpływu ciepła (SWC), 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna)

Pojedyncze ścieżki laserowe wytworzone przy prędkości skanowania $v_l=2,88$ m·min⁻¹ i mocy wiązki laserowej (P) w zakresie od 0,234 do 0,624 kW przedstawiono na rysunku 6.13. Zastosowanie stosunkowo małej mocy wiązki laserowej (0,234 i 0,338 kW) powodowało pojawienie się w mikrostrukturze częściowo przetopionej strefy związków (1a) i strefy wpływu ciepła (2). Natomiast moc wiązki w zakresie od 0,416 do 0,624 kW skutkowała wytworzeniem strefy przetopionej (1) i strefy wpływu ciepła (2). Pewna ilość azotków żelaza pozostawała przy powierzchni po LOC i była wciąż widoczna w częściowo przetopionej strefie związków (1a). W przypadku, gdy stosowano moc wiązki 0,234 kW, ciągła strefa azotków $\varepsilon+\gamma'$ pozostawała w mikrostrukturze. Zastosowanie większej mocy wiązki (0,338 kW) skutkowało występowaniem nieciągłej strefy azotków żelaza przy

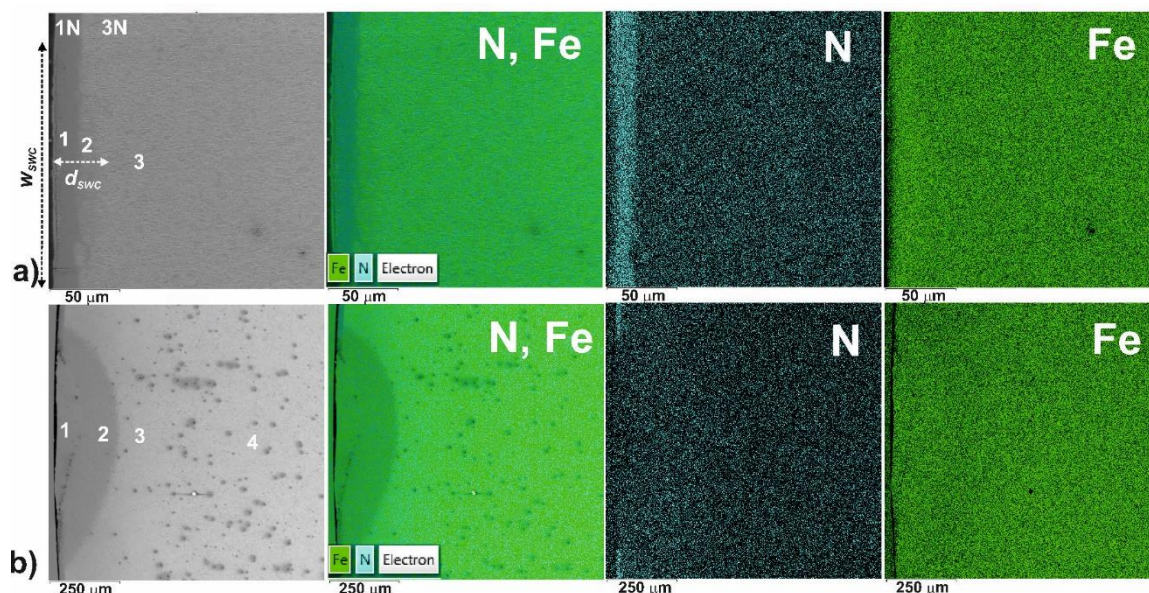
powierzchni (strefa 1a). W mikrostrukturze strefy przetopionej (1) występował gruboiglasty martenzyt azotowy z możliwymi wydzieleniami fazy ϵ [79], podczas gdy w strefie wpływu ciepła (2) obserwowano drobnoiglasty martenzyt azotowy z wydzieleniami fazy γ' . Pod strefą wpływu ciepła występowała strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznych efektów LOC o mikrostrukturze sorbitu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . Wymiary ścieżek laserowych (szerokości i głębokości SP oraz SWC) zwiększały się wraz ze stosowaniem coraz większej mocy wiązki.



Rys. 6.14. Obrazy OM pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanej zgodnie z wariantem 1b stali 42CrMo4 przy szybkości skanowania $v_l = 2,24$ m·min⁻¹ [81]; 1 - strefa przetopiona (SP), 1a - częściowo przetopiona strefa związków, 1b – strefa związków bez widocznych efektów przetopienia, 2 - strefa wpływu ciepła (SWC), 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna)

Na rysunku 6.14 przedstawiono mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych przy szybkości skanowania 3,84 m·min⁻¹. Stosowano moc wiązki laserowej w zakresie 0,234-0,598 kW. W tym przypadku obserwowano więcej wariantów otrzymanej po obróbce hybrydowej mikrostruktury. Zastosowanie najmniejszej mocy wiązki laserowej $P=0,234$ kW skutkowało pojawieniem się w mikrostrukturze strefy związków bez widocznych oznak przetopienia (1b) i strefy wpływu ciepła (2). Wyglądało na to, że strefa związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ pozostawała w mikrostrukturze, a promieniowanie laserowe powodowało

jedynie powstanie strefy wpływu ciepła, czyli częściowe utwardzenie strefy dyfuzyjnej wskutek wytworzenia mikrostruktury składającej się z drobnoiglastego martenzytu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . Druga stosowana moc wiązki laserowej ($P=0,268$ kW) spowodowała powstanie w warstwie hybrydowej następujących stref: częściowo przetopionej strefy związków (1a) i strefy wpływu ciepła (2). Pewna ilość azotków żelaza, zwłaszcza ciągła strefa azotków ($\epsilon+\gamma'$), pozostawała w mikrostrukturze po LOC i była wciąż widoczna przy powierzchni. Natomiast moc wiązki laserowej w zakresie 0,390-0,598 kW powodowała wytwarzanie mikrostruktury składającej się ze strefy przetopionej (1) i strefy wpływu ciepła (2). Strefa dyfuzyjna bez widocznych oznak (3) była widoczna we wszystkich przypadkach stosowanej mocy wiązki laserowej pod strefą wpływu ciepła. Strefa ta składała się, jak poprzednio, z sorbitu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . W mikrostrukturze podłoża (stal 42CrMo4 po ulepszeniu cieplnym) występował typowy sorbit. Tak jak w poprzednich przypadkach, dotyczących innych szybkości skanowania wiązką, zwiększenie mocy wiązki laserowej skutkowało wytwarzaniem ścieżek laserowych o większych wymiarach (głębokość i szerokość poszczególnych stref).



Rys. 6.15. Obrazy SEM pojedynczych ścieżek laserowych i odpowiadające im mapy EDS żelaza i azotu po azotowaniu gazowym według wariantu Ib i LOC: bez przetopienia przy $P=0,234$ kW i $v_l=3,84$ m·min⁻¹ (a) oraz z przetopieniem przy $P=0,624$ kW i $v_l=2,88$ m·min⁻¹ (b); 1 - strefa związków bez widocznych oznak przetopienia (a) lub SP (b), 2 - SWC, 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna), 4 - materiał podłoża, 1N – strefa związków warstwy azotowanej, 3N – strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej

Porównano mikrostruktury dwóch ścieżek laserowych, powstałe po azotowaniu gazowym i LOC z przetopieniem i bez przetopienia, biorąc pod uwagę rozkład żelaza i azotu. Obrazy ścieżek z mikroskopu skaningowego oraz mapy EDS analizowanych pierwiastków przedstawiono na rysunku 6.15. W przypadku LOC bez przetopienia (Rys. 6.15a) wyraźnie widać zwiększone stężenie azotu w nieprzetopionej strefie związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ (1). Natomiast w strefie wpływu ciepła (2) zmiany stężenia azotu są niezauważalne. Jednocześnie nieznacznie zwiększone stężenie żelaza zaobserwowano w strefie związków (1) oraz strefie wpływu ciepła (2). Obszar oddziaływania wiązki laserowej został zaznaczony na rysunku 6.15a przez wskazanie szerokości (w_{swc}) i głębokości (d_{swc}) ścieżki laserowej. W górnej części tego rysunku widoczny jest fragment warstwy azotowanej niepoddanej promieniowaniu laserowemu (strefy 1N i 3N). Mapy EDS w tym obszarze nie różnią się od obszaru, który został zmodyfikowany laserowo bez przetopienia. Po procesie laserowej obróbki cieplnej z przetopieniem (Rys. 6.15b) azotki żelaza zostały przetopione i azot rozpuścił się w strefie przetopionej (1), w której zaobserwowano zwiększone stężenia tego pierwiastka. Jednakże, pewna ilość azotków ϵ mogła pozostawać w tej strefie z uwagi na bardzo krótki czas grzania. Jednocześnie, nieznacznie zwiększone stężenie żelaza było widoczne w SP (1) i SWC (2), prawdopodobnie z uwagi na przemianę martenzytyczną w tych strefach.

6.1.3 WARSTWA AZOTOWANA MODYFIKOWANA PRZY POMOCY WIELOKROTNYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

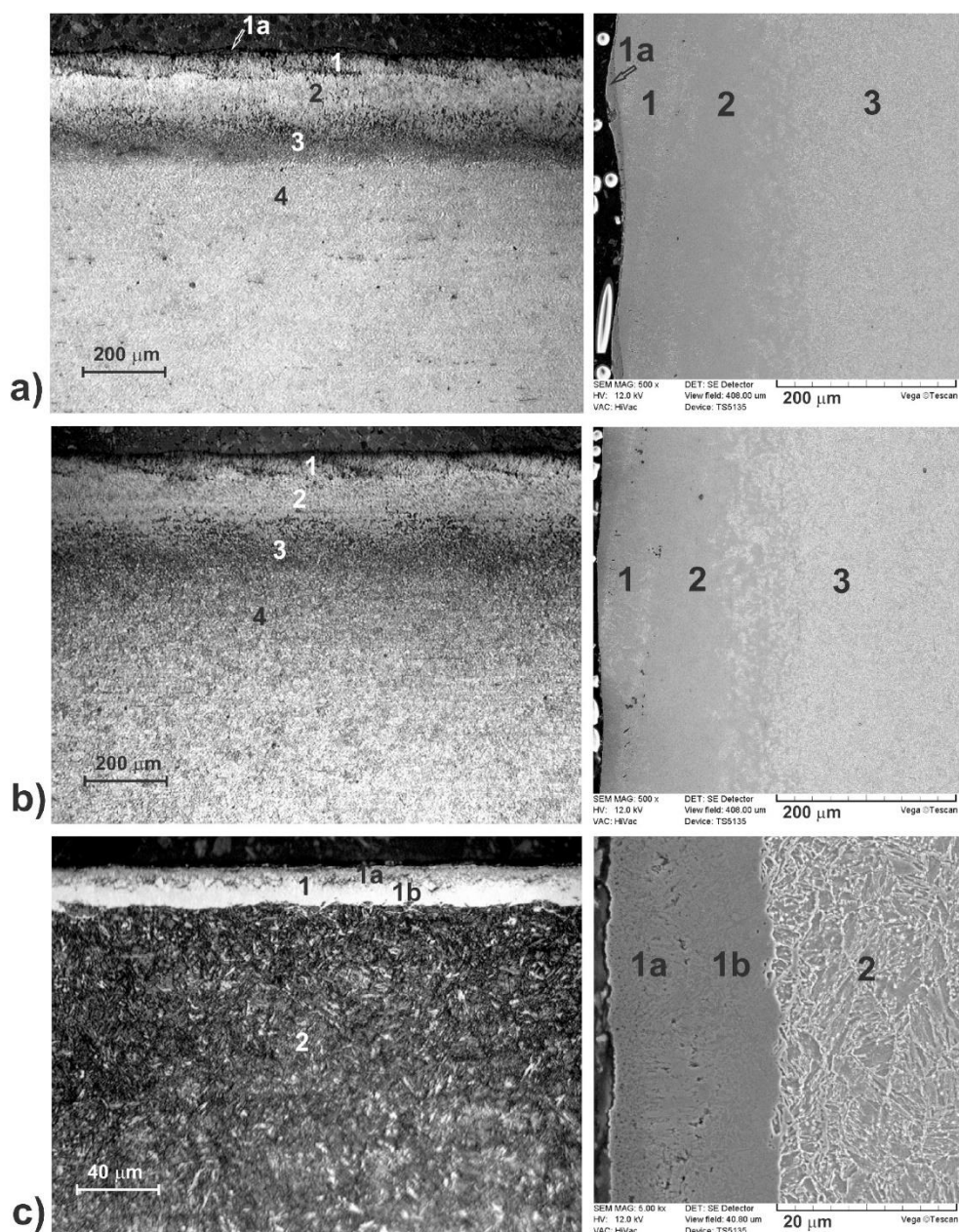
Laserowej modyfikacji w celu wytworzenia ścieżek wielokrotnych po linii śrubowej poddano próbki walcowe azotowane zgodnie z wariantem Ia [79]. Stosowano dwie różne wartości mocy wiązki laserowej, a mianowicie $P=0,39$ kW, co skutkowało wyraźnie widocznym przetopieniem strefy związków oraz $P=0,13$ kW, co prowadziło do laserowej modyfikacji bez oznak przetopienia. Podczas każdego procesu stosowano taką samą szybkość skanowania wiązką $v_l=2,02$ m \cdot min $^{-1}$. Ta szybkość skanowania została zmniejszona w porównaniu z wytwarzanymi w pracy [79] ścieżkami pojedynczymi ($v_l=2,84$ m \cdot min $^{-1}$), żeby uzyskać laserową modyfikację bez przetopienia. Jak zostanie pokazane w kolejnym rozdziale (6.2), moc wiązki 0,13 kW byłaby przy szybkości skanowania 2,84 m \cdot min $^{-1}$ zbyt bliska t.zw. mocy krytycznej $P_{oswc}=0,115$ kW, która nie powodowałaby żadnych zmian

w mikrostrukturze azotowanej stali 42CrMo4. W związku z tym zdecydowano się nieco zmniejszyć szybkość skanowania. Stopień zachodzenia ścieżek wynosił $O=86\%$ w przypadku laserowej obróbki wiązką o mocy 0,39 kW i $O=72\%$ podczas LOC przeprowadzanej wiązką o mocy 0,13 kW. Mniejszy stopień zachodzenia ścieżek w przypadku stosowania mniejszej mocy wiązki (0,13 kW) miał skutkować laserową modyfikacją bez przetopienia. Jednocześnie, laserową obróbkę z przetopieniem przeprowadzono w dwóch wariantach: bez gazu osłonowego (argonu) i w osłonie argonu. Obrazy OM i SEM wytworzonych warstw hybrydowych pokazano na rysunku 6.16 [79].

Podobnie, jak to obserwowano w przypadku ścieżek pojedynczych, cztery strefy były widoczne w mikrostrukturze warstwy azotowanej modyfikowanej laserowo z przetopieniem (Rys. 6.16a i 6.16b): SP – strefa przetopiona (1), SWC – strefa wpływu ciepła (2), strefa dyfuzyjna warstwy azotowanej bez widocznego wpływu obróbki laserowej (3) i materiał podłoża (ulepszona cieplnie stal 42CrMo4) oznaczony jako 4 [79]. Jednak w tym przypadku obserwowano ciągłą strefę przetopioną przy powierzchni wskutek wytworzenia ścieżek wielokrotnych. SP i SWC charakteryzowały się dość równomierną grubością i jednorodną mikrostrukturą z powodu zastosowania dość dużego stopnia zachodzenia ścieżek (86%), który wynikał z małej odległości między osiami sąsiednich ścieżek ($f=0,26$ mm) i stosowanej średnicy wiązki laserowej ($d=2$ mm). Laserowe przetopienie bez gazu osłonowego (Rys. 6.16a) skutkowało pojawieniem się cienkiej strefy, oznaczonej jako 1a na rysunku 6.16a. Jej grubość wahała się od 2 μm na styku ścieżek do 12 μm w osi ścieżki, co wyraźnie widać na obrazie SEM mikrostruktury [79]. Prawdopodobnie był to efekt niekontrolowanego utleniania, jak to wcześniej potwierdzono w przypadku wytwarzanych ścieżek pojedynczych [79]. Ta cienka warstwa nie występowała, gdy stosowano gaz osłonowy w postaci argonu (Rys. 6.16b). Mapy rozkładu żelaza, chromu i tlenu otrzymane metodą EDS dla próbki laserowo przetopionej bez gazu osłonowego pokazano na rysunku 6.17. Zwiększone stężenie chromu i tlenu przy zmniejszonej zawartości żelaza w strefie 1a wskazują wyraźnie na niekontrolowane utlenianie tej warstwy [79].

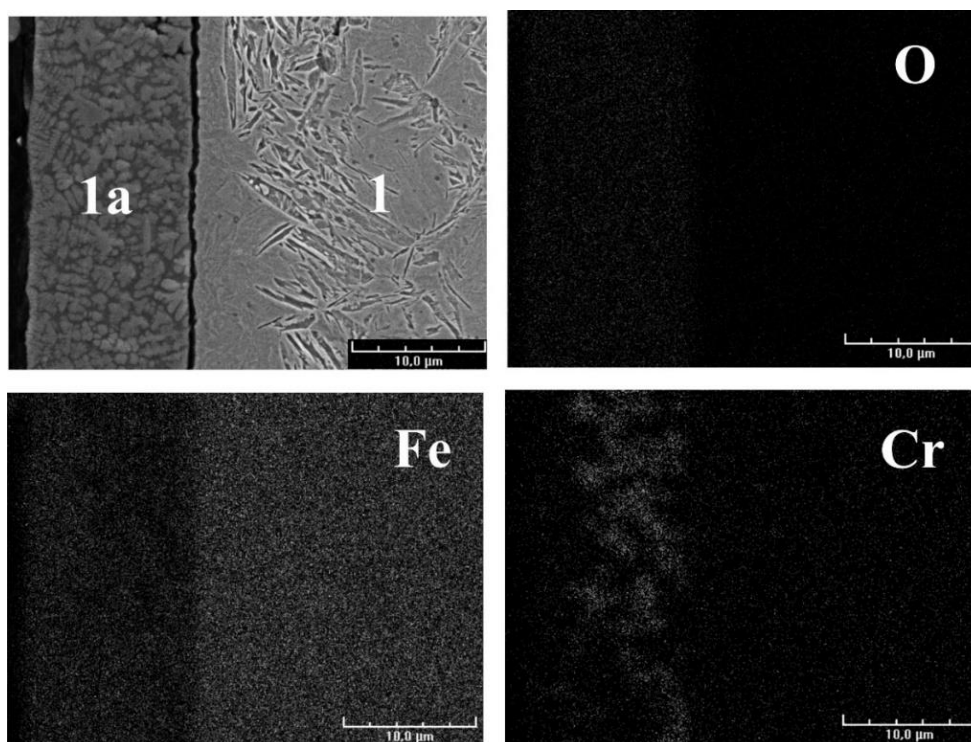
Po LOC bez przetopienia (Rys. 6.16c) strefa związków (1) wydawała się być nie zmieniona. Dwie strefy były w niej ciągle widoczne: azotki ε (strefa 1a) i azotki $\varepsilon+\gamma'$ (strefa 1b). Na pierwszy rzut oka trudno było znaleźć różnice w mikrostrukturze tych stref

w porównaniu ze strefą związków po azotowaniu [79]. Wynikało to niewątpliwie ze stosunkowo małej mocy wiązki (0,13 kW) i małego stopnia zachodzenia ścieżek (72%).



Rys. 6.16. Obrazy OM i SEM wielokrotnych ścieżek laserowych po azotowaniu gazowym próbek walcowych według wariantu Ia i LOC [79]: z przetopieniem przy $P=0,39 \text{ kW}$ i $v_l=2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ bez gazu osłonowego (a), z przetopieniem przy $P=0,39 \text{ kW}$ i $v_l=2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ w osłonie argonu (b) oraz bez przetopienia przy $P=0,13 \text{ kW}$ i $v_l=2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ bez gazu osłonowego (c); 1 – SP (a, b) lub strefa związków bez widocznych oznak przetopienia (c), 2 - SWC, 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna), 4 - materiał podłoża, 1a – strefa tlenków (a) lub strefa azotków ϵ (c), 1b – strefa azotków $\epsilon+\gamma'$

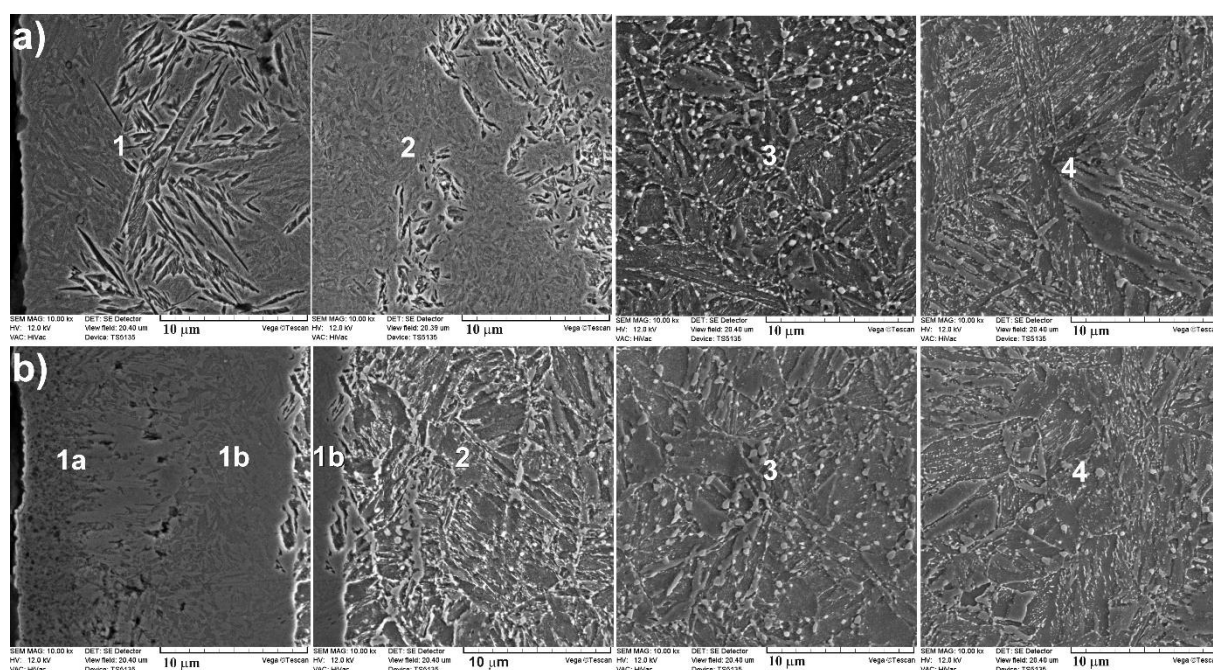
W przypadku laserowej modyfikacji bez przetopienia nie zaobserwowano niekontrolowanego utleniania pomimo przeprowadzenia obróbki bez gazu osłonowego. Przyczyną mogła być stosunkowo duża szybkość nagrzewania i chłodzenia jak również pewna odporność azotków na utlenianie.



Rys. 6.17. Mapy żelaza, chromu i tlenu otrzymane metodą EDS przy powierzchni wielokrotnych ścieżek laserowych wytwarzanych przy $P = 0,39 \text{ kW}$ bez gazu osłonowego [79]; 1 - SP; 1a – strefa tlenków żelaza i chromu

Szczegółową analizę mikrostruktury ścieżek wielokrotnych wytworzonych po linii śrubowej przeprowadzono za pomocą obrazów otrzymanych na mikroskopie skaningowym (Rys. 6.18). Mikrostrukturę po laserowej obróbce cieplnej z przetopieniem w osłonie argonu przedstawiono na rysunku 6.18a. Strefa przetopiona (1) zawierała gruboigłasty martenzyt. Wydzieleni azotków żelaza (ϵ lub γ') nie było widać nawet przy dużym powiększeniu. Prawdopodobnie większość azotków rozpuściła się w austenicie podczas przetapiania i nie pojawiła się ponownie podczas ponownego krzepnięcia. W strefie wpływu ciepła (2) występował drobnoigłasty martenzyt. Takie samo dość duże powiększenie, zastosowane podczas analizy mikrostruktury warstwy azotowanej poddanej obróbce laserowej bez przetopienia (Rys. 6.18b), ujawniło nieznaczną różnicę w mikrostrukturze strefy związków

w porównaniu z warstwą wyłącznie azotowaną. Strefa 1a złożona z azotków ϵ , wydawała się mniej porowata i bardziej zwarta w wyniku laserowej modyfikacji. Jednocześnie pewna ilość martenzytu była wyraźnie widoczna w strefie pod warstwą azotków (2). Prawdopodobnie temperatura uzyskana w tym rejonie spowodowała niepełne nagrzanie tej strefy do struktury austenitu. Jednakże, to mogło skutkować zwiększeniem twardości w tej strefie. Mikrostruktura strefy dyfuzyjnej (3) była taka sama niezależnie od zastosowanej obróbki (z przetopieniem lub bez przetopienia) i składała się z sorbitu azotowego z wydzieleniami fazy γ' . W podłożu (4) widoczna była typowa struktura sorbityczna [79].

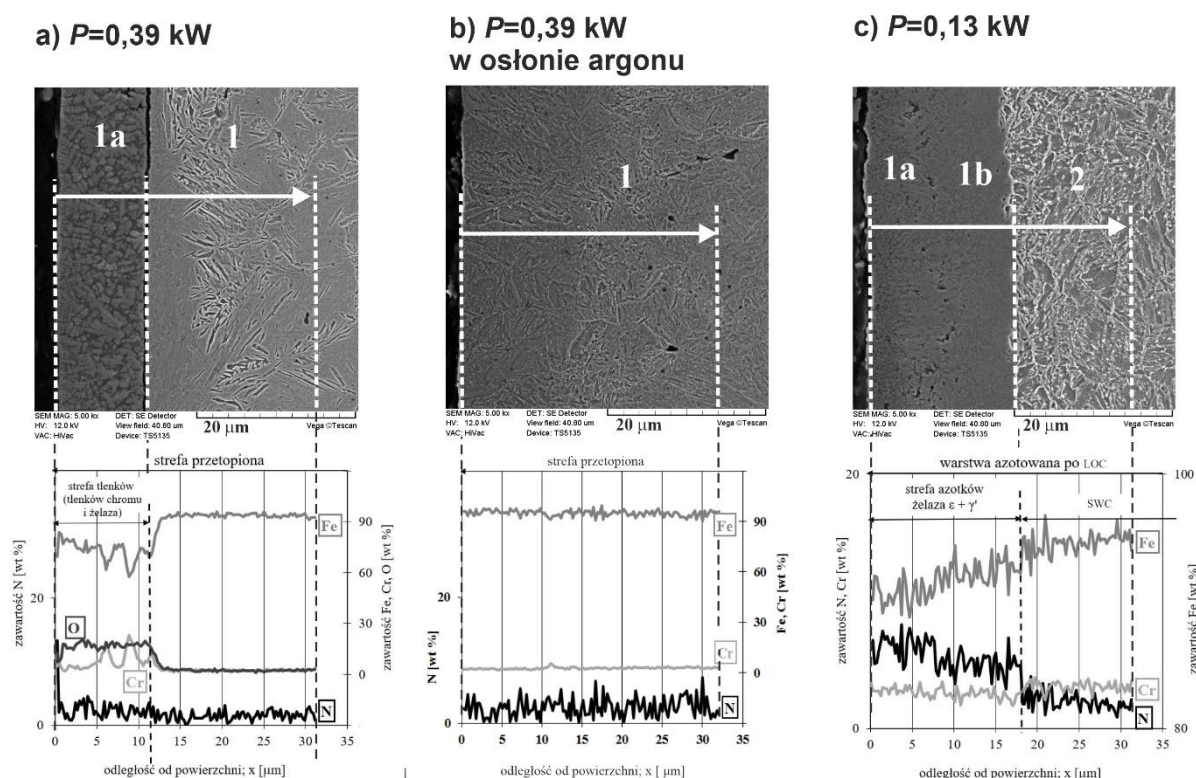


Rys. 6.18. Obrazy SEM wielokrotnych ścieżek laserowych po azotowaniu gazowym próbek walcowych według wariantu 1a i LOC [79]: z przetopieniem w osłonie argonu (a), 1 – SP, 2 - SWC, 3 - strefa dyfuzyjna, 4 - podłoże oraz bez przetopienia (b), 1a - strefa azotków ϵ , 1b - strefa azotków $\epsilon+\gamma'$, 2 - SWC, 3 - strefa dyfuzyjna, 4 - podłoże

Parametry obróbki laserowej mogły wpływać na skład chemiczny wytworzonych warstw powierzchniowych, dlatego przeprowadzono mikroanalizę rentgenowską metodą EDS głównych pierwiastków występujących w warstwie (Rys. 6.19) [79]. Liniową mikroanalizę rentgenowską przeprowadzono z uwzględnieniem stężenia żelaza, chromu i azotu do głębokości 32 μm . Dodatkowo analizowano profil stężenia tlenu w przypadku laserowej obróbki z przetopieniem bez gazu osłonowego.

Warstwa azotowana modyfikowana laserowo z przetopieniem bez osłony argonu (Rys. 6.19a) charakteryzowała się niewielkim zwiększeniem zawartości azotu, prawdopodobnie z powodu braku azotków rozpuszczonych w austenicie. Jednocześnie w strefie 1a (do głębokości 12 μm) wyraźnie widoczne było zwiększone stężenie tlenu. Odpowiadało to zmniejszonej zawartości żelaza i lokalnym wzrostom stężenia chromu. Jednocześnie lokalnym spadkiem zawartości chromu towarzyszyły lokalne maksymalne zawartości żelaza. Taka sytuacja sugerowała obecność tlenków żelaza i chromu w tym obszarze.

Profile poszczególnych pierwiastków mierzone po przetopieniu wiązką lasera w osłonie argonu (Rys. 6.19b) charakteryzowały się niewielkimi wahaniami. Nie zaobserwowano w tym przypadku niekontrolowanego utleniania warstwy powierzchniowej.



Rys. 6.19. Mikroanaliza rentgenowska wielokrotnych ścieżek laserowych po azotowaniu gazowym próbek walcowych według wariantu Ia i LOC. Liniowe profile stężeń Fe, Cr, N i O z obrazami SE i liniami pomiarowymi: laserowo przetopiona warstwa azotowana bez osłony argonu (a), laserowo przetopiona warstwa azotowana w osłonie argonu (b), warstwa azotowana poddana laserowej obróbce cieplnej bez przetopienia (c)

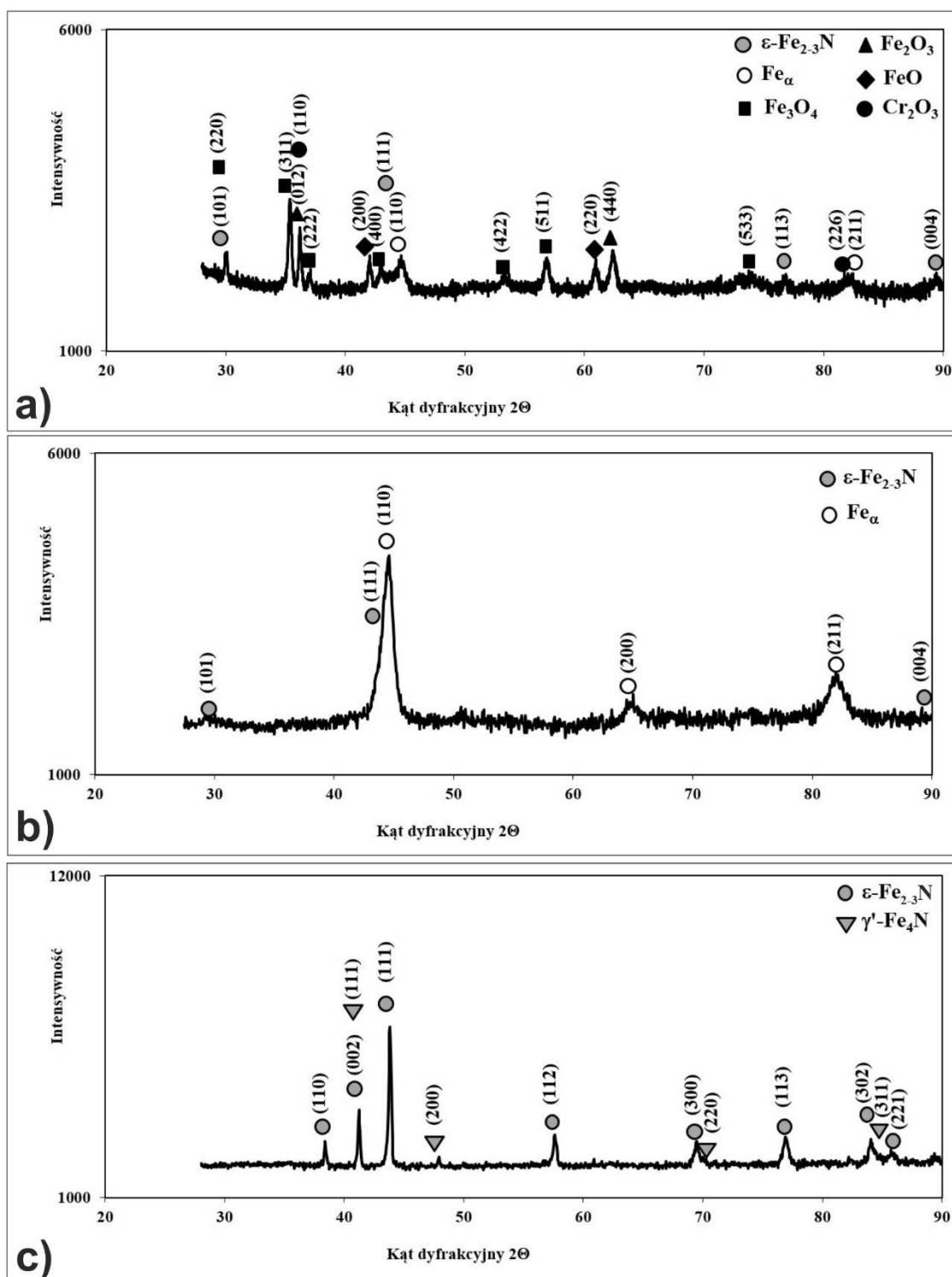
Istotne różnice w rozkładzie azotu i żelaza stwierdzono po laserowej obróbce bez przetopienia (Rys. 6.19c). Zwiększone stężenie azotu było charakterystyczne głównie dla strefy związków, w której występowały azotki. Oczywiście towarzyszyło temu zmniejszone stężenie żelaza. Pomimo procesu obróbki laserowej bez gazu osłonowego, nie pojawiały się efekty niekontrolowanego utleniania powierzchni. Zawartość chromu wykazywała niewielkie wahania na analizowanej głębokości [79].

Analizę fazową przeprowadzono bezpośrednio po laserowej obróbce cieplnej na próbkach walcowych poddanych azotowaniu gazowemu wg wariantu Ia i LOC [79]. Dyfraktogramy rentgenowskie otrzymano stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$ (Rys. 6.20). W tych warunkach możliwa była analiza składu fazowego do głębokości ok. 20 μm [106-108].

Mikrostruktura przetopionej warstwy azotowanej wiązką o mocy $P=0,39$ kW bez osłony argonu (Rys. 6.20a) składała się przy powierzchni z tlenków żelaza i chromu, martenzytu azotowego, czyli przesyconego węglem i zawierającego azot roztworu stałego węgla w żelazie α (identyfikowanego jako faza Fe_α) i prawdopodobnie niewielkiej ilości azotków $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$. Jednakże, piki fazy ϵ charakteryzowały się bardzo małą intensywnością oraz były trudne do odróżnienia od tlenków.

Natomiast zastosowanie gazu osłonowego (argonu) podczas LOC z przetopieniem [79] nie powodowało niekontrolowanego utleniania, co skutkowało wytworzeniem mikrostruktury składającej się głównie z martenzytu azotowego (identyfikowanego jako Fe_α) i niewielkiej ilości azotków $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (Rys. 6.20b).

Tlenków nie zidentyfikowano także po procesie LOC bez wyraźnych oznak przetopienia warstwy azotków, pomimo przeprowadzania obróbki laserowej bez gazu osłonowego. Na dyfraktogramie zaobserwowano wyłącznie piki od azotków żelaza $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ i $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (Rys. 6.20c), podobnie jak w przypadku warstwy wyłącznie azotowanej gazowo (Rys. 6.5a). Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazywały, że LOC z przetopieniem powinna być przeprowadzana w osłonie argonu w celu ochrony powierzchni przed niekontrolowanym utlenianiem. Laserowa obróbka cieplna bez przetopienia, przeprowadzana bez osłony argonu, nie powodowała tworzenia się tlenków z powodu szybkiego nagrzewania i chłodzenia, a także z powodu pewnej odporności azotków na utlenianie [79].

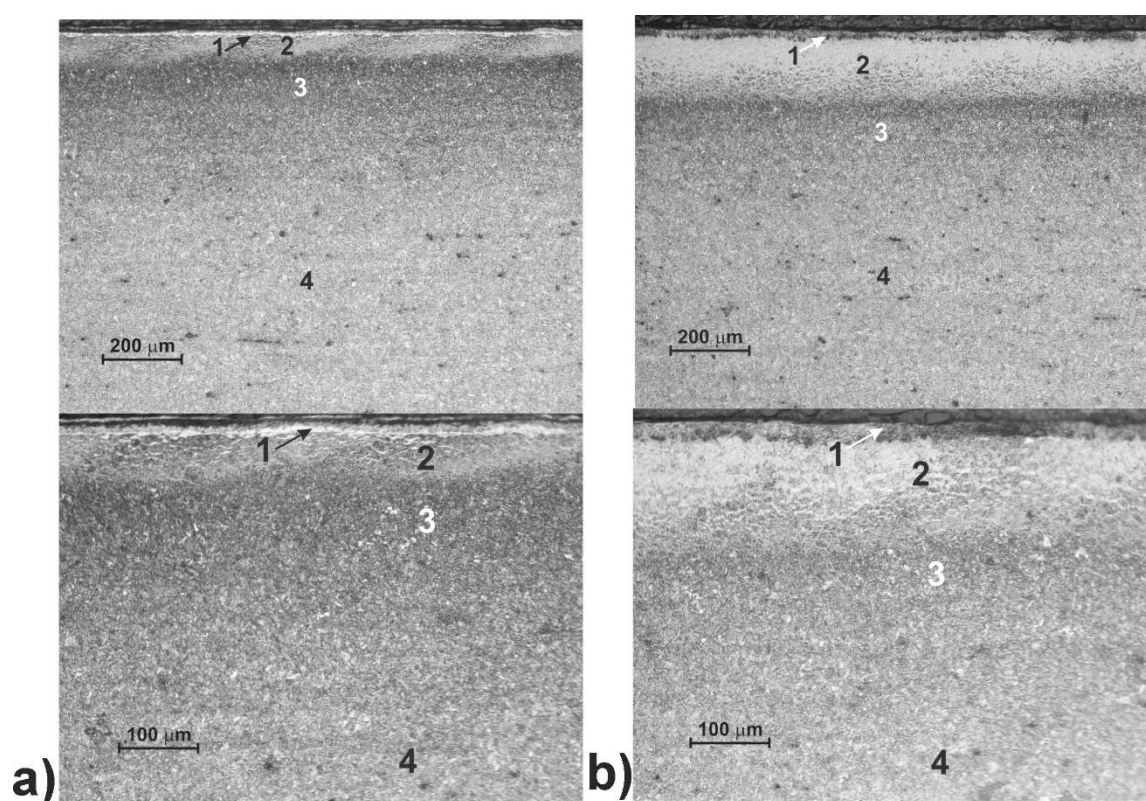


Rys. 6.20. Dyfraktogramy rentgenowskie wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach walcowych po azotowaniu gazowym według wariantu Ia i LOC [79]: z przetopieniem bez gazu osłonowego (a), z przetopieniem w osłonie argonu (b) oraz bez przetopienia (c)

Wielokrotne ścieżki laserowe wytwarzano także po linii śrubowej na próbkach o kształcie pierścienia [86]. Regulowane azotowanie gazowe przeprowadzono przed LOC według wariantu Ib. Laserową obróbkę cieplną prowadzono w osłonie argonu z niewielkim stopniem przetopienia przy zastosowaniu mniejszej mocy wiązki laserowej $P=0,21$ kW oraz z większym przetopieniem stosując moc wiązki $P=0,26$ kW. W obu przypadkach stosowano taką samą szybkość skanowania wiązką $v_l=2,88$ m·min⁻¹ i stopień zachodzenia ścieżek laserowych $O=86\%$ (patrz tablica 5.2). Mikrostrukturę wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach w kształcie pierścienia pokazano na rysunku 6.21. W próbce ze stosunkowo niewielkim przetopieniem (Rys. 6.21a) zaobserwowano w mikrostrukturze strefę przetopioną (1), strefę wpływu ciepła (2), strefę dyfuzyjną warstwy azotowanej bez widocznego efektu obróbki laserowej (3) oraz materiał podłoża (4), tj. ulepszona cieplnie stal 42CrMo4 [86]. Na powierzchni była widoczna tylko częściowo przetopiona strefa wiązków (azotków żelaza). Pozostałości jasnych azotków żelaza były wyraźnie widoczne przy powierzchni warstwy hybrydowej. Głębokość strefy przetopionej nie przekraczała grubości strefy wiązków (20 μm). Głębokość strefy wpływu ciepła (SWC) sięgała 90 μm. Zastosowana moc wiązki laserowej była nieznacznie mniejsza, niż ta, która powodowałaby przetopienie strefy wiązków ($P=0,238$ kW) [79]. Jednakże zastosowanie stosunkowo dużego stopnia zachodzenia ścieżek ($O=86\%$) mogło zwiększać efekt obróbki laserowej i powodować nieznaczne przetopienie. Strefa wpływu ciepła (SWC) była stosunkowo łatwa do zidentyfikowania i zawierała oprócz martenzytu azotowego także wydzielenia azotków γ' . Mikrostruktura strefy oznaczonej jako 3 składała się z sorbitu azotowego z wydzieleniami fazy γ' . Typową strukturę sorbityczną obserwowano w strefie 4.

Podobne strefy były widoczne na azotowanej próbce, w przypadku której zastosowano wiązkę lasera o większej mocy ($P=0,26$ kW) [86]. W tym przypadku przy powierzchni nie stwierdzono występowania strefy wiązków (azotków żelaza) (Rys. 6.21b), która została całkowicie przetopiona. Ciągła strefa przetopiona była wyraźnie widoczna przy powierzchni. Większość azotków żelaza rozpuściła się w austenicie podczas grzania laserowego. SP i SWC charakteryzowały się równomierną grubością i jednorodną mikrostrukturą, co było wynikiem stosunkowo dużego stopnia zachodzenia ścieżek ($O=86\%$) determinowanego przez stosunkowo małą odległość między osiami sąsiednich ścieżek ($f=0,28$ mm) i zastosowaną

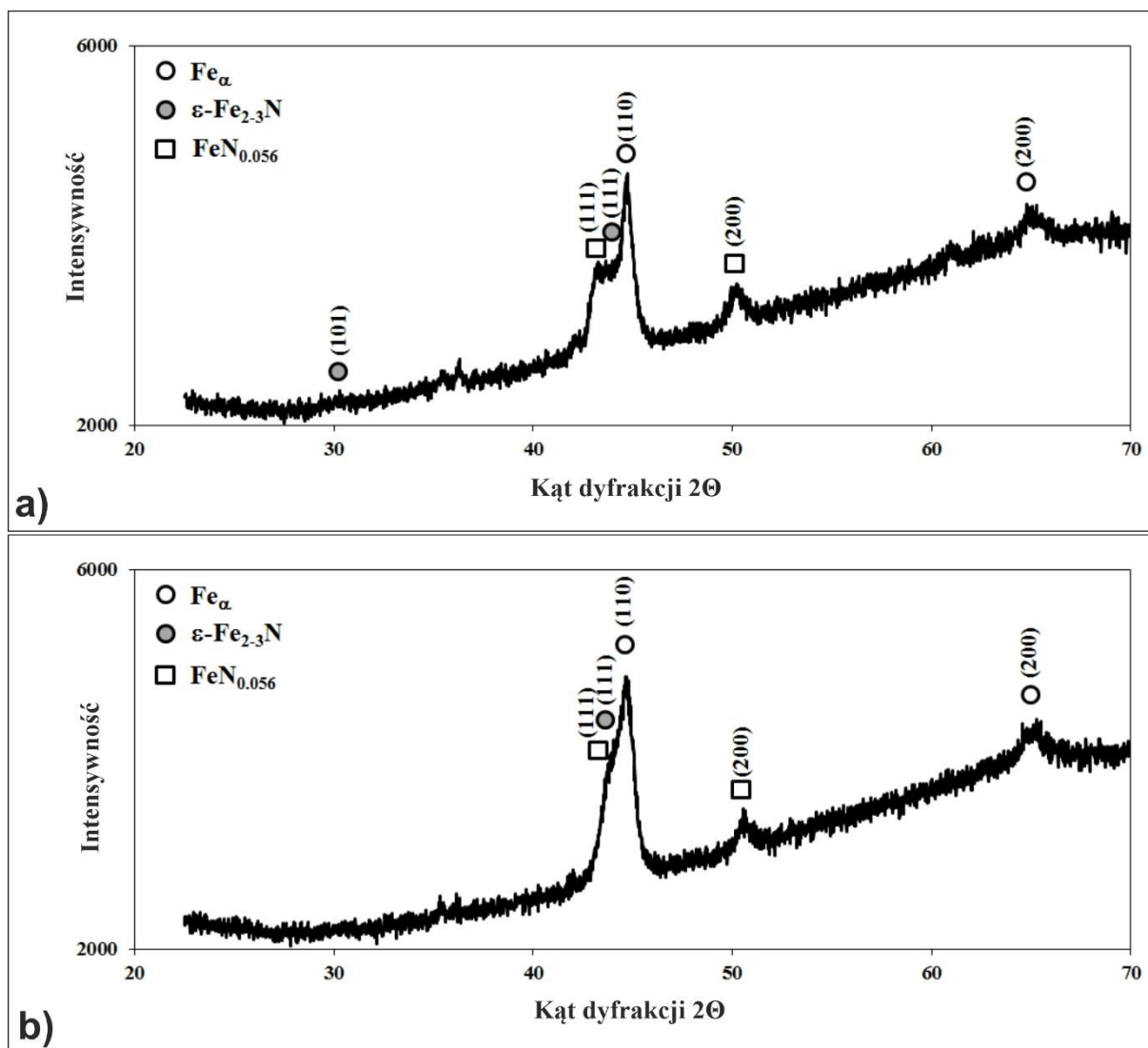
średnicę wiązki ($d=2$ mm). Głębokość strefy przetopionej (1) wynosiła ok. $30\ \mu\text{m}$, nieznacznie przekraczając grubość strefy związków wytworzonej podczas azotowania (ok. $20\ \mu\text{m}$). Głębokość strefy wpływu ciepła (2) sięgała $180\ \mu\text{m}$. W strefie przetopionej występował prawdopodobnie martenzyt azotowy z pewną ilością wydzieleni azotków żelaza ϵ . Strefa wpływu ciepła składała się z martenzytu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . W mikrostrukturze strefy dyfuzyjnej niepoddanej LOC (3) występował sorbit azotowy z wydzieleniami fazy γ' , a w strefie 4 (materiał podłoża) – typowy sorbit.



Rys. 6.21. Obrazy OM wielokrotnych ścieżek laserowych po azotowaniu gazowym próbek o kształcie pierścienia według wariantu Ib i LOC [86]: z częściowym przetopieniem przy $P=0,21\ \text{kW}$ i $v_l=2,88\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ w osłonie argonu (a), z przetopieniem przy $P=0,26\ \text{kW}$ i $v_l=2,88\ \text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ w osłonie argonu (b); 1 – SP (b) lub częściowo przetopiona strefa związków (a), 2 - SWC, 3 - warstwa azotowana bez widocznych efektów LOC (strefa dyfuzyjna), 4 - materiał podłoża

Analizę fazową metodą dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono bezpośrednio po laserowej obróbce cieplnej (Rys. 6.22) stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$ [86]. Mikrostruktura nieznacznie przetopionej warstwy azotowanej ($P=0,21\ \text{kW}$) składała się z pewnej ilości azotków żelaza ϵ , martenzytu identyfikowanego jako faza Fe_α i nierównowagowej fazy

$\text{FeN}_{0,056}$ (Rys. 6.22a). Obecność fazy $\text{FeN}_{0,056}$ po częściowym przetopieniu strefy związków wynikała z segregacji azotu podczas przetapiania. Te same fazy (Rys. 6.22b) obserwowano po LOC przeprowadzonej przy większej mocy wiązki ($P=0,26$ kW). W tym przypadku zidentyfikowano jednak tylko jeden pik od azotków żelaza ϵ , a piki fazy $\text{FeN}_{0,056}$ były mniej wyraziste.



Rys. 6.22. Dyfraktogramy rentgenowskie wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach o kształcie pierścienia po azotowaniu gazowym według wariantu Ib i LOC [86]: z częściowym przetopieniem przy $P=0,21$ kW i $v_l=2,88$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ w osłonie argonu (a), z przetopieniem przy $P=0,26$ kW i $v_l=2,88$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ w osłonie argonu (b)

6.2 POMIARY I MODELOWANIE WYMIARÓW POJEDYNCZYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

Moc wiązki laserowej oraz szybkość skanowania wiązką wpływała na wielkość (wymiary) pojedynczej ścieżki wytworzonej na stali azotowanej gazowo [79, 84, 85]. Im większa była moc wiązki laserowej, tym większy obserwowano wpływ promieniowania laserowego na mikrostrukturę pojedynczych ścieżek [79]. Taka sytuacja powodowała zwiększenie szerokości i głębokości strefy przetopionej (SP), jak i strefy wpływu ciepła (SWC) wskutek zwiększonej mocy wiązki laserowej. Szerokość i głębokość pojedynczych ścieżek mierzono zgodnie z zasadami przedstawionymi na rysunku 5.6. Przyjęto, że istnieje pewna graniczna wartość mocy wiązki laserowej P_{OSP} , która może spowodować zanik strefy przetopionej [79]. Stosując mniejszą moc wiązki laserowej od P_{OSP} , wpływ promieniowania laserowego może być ograniczony tylko do obecności strefy wpływu ciepła (SWC). Wtedy szerokość i głębokość strefy przetopionej byłaby równa 0 [79]. Podobnie, istnieje pewna graniczna wartość mocy wiązki P_{OSWC} , która mogłaby spowodować, że efekt laserowej obróbki byłby niewidoczny w mikrostrukturze, tzn. szerokość i głębokość SP i SWC byłaby trudna do zidentyfikowania [79]. Dlatego też, wyniki pomiarów analizowano przy zastosowaniu metod numerycznych [79, 84, 85]. Większa moc wiązki laserowej i mniejsza szybkość skanowania wiązką powodowały zwiększenie wymiarów ścieżek laserowych (szerokości i głębokości SP oraz SWC). Dokładniej, szerokość i głębokość SP i SWC zależała od parametrów obróbki laserowej. Przyjęto dla potrzeb zastosowanych metod numerycznych, że głębokość i szerokość SP i SWC można wyrazić przy stałej szybkości skanowania v_l jako równania ogólne [79]:

$$d_i = A_i \cdot \ln(P) + B_i \quad (6.1)$$

$$w_i = C_i \cdot \ln(P) + D_i \quad (6.2)$$

Gdzie: P - moc wiązki lasera [W], d_i - głębokość SP (d_{SP}) lub SWC (d_{SWC}) [μm], w_i - szerokość SP (w_{SP}) lub SWC (w_{SWC}) [μm], A_i , B_i , C_i , D_i - odpowiednie stałe

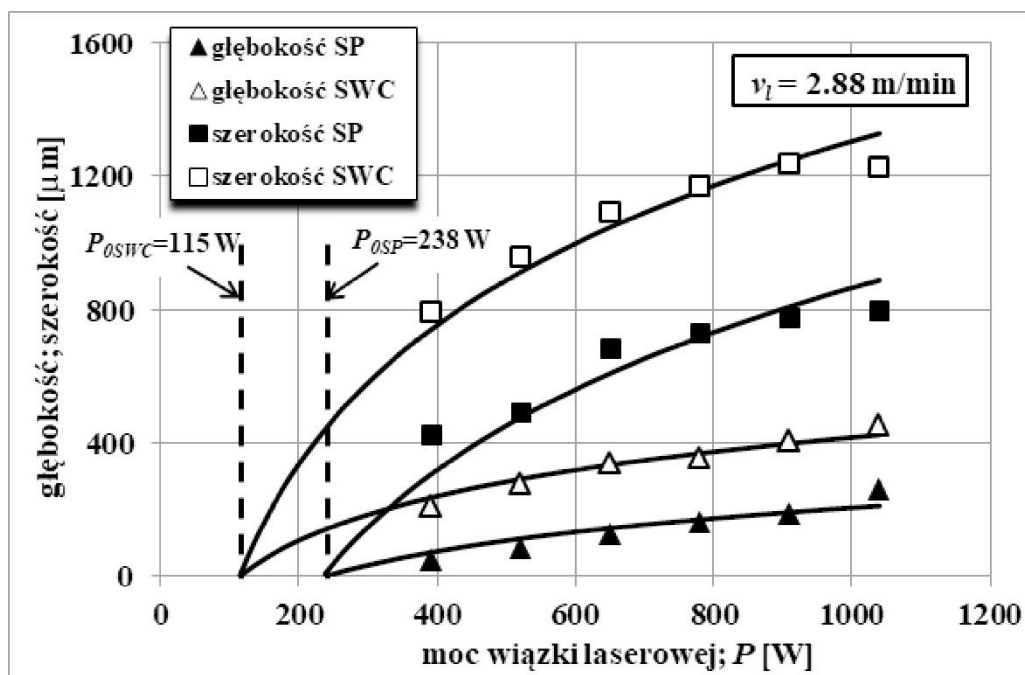
W pierwszym kroku, na podstawie otrzymanych przebiegów wartości d_{SP} , w_{SP} , d_{SWC} i w_{SWC} w funkcji mocy wiązki laserowej P oszacowano wartości P_{OSP} i P_{OSWC} . Przyjęto dość oczywiste założenie, że skoro przy mocy wiązki P_{OSP} lub mniejszej nie występuje strefa

przetopiona, to głębokość i szerokość strefy przetopionej (d_{SP} i w_{SP}) przyjmują wtedy wartości równe zero. Analogicznie, skoro przy mocy wiązki P_{OSWC} lub mniejszej zanika wpływ oddziaływania promieniowania laserowego na mikrostrukturę, to wówczas zerowe wartości osiągają głębokość i szerokość strefy wpływu ciepła (d_{SWC} i w_{SWC}). Kolejny etap modelowania opierał się zatem na założeniu, że krzywe zmian głębokości i szerokości strefy przetopionej (d_{SP} i w_{SP}) w funkcji mocy wiązki (P) zbiegają się w punkcie o współrzędnych (P_{OSP} , 0), a krzywe zmian głębokości i szerokości strefy wpływu ciepła (d_{SWC} i w_{SWC}) zbiegają się w punkcie o współrzędnych (P_{OSWC} , 0). Przy takim założeniu wyznaczono współczynniki A_i , B_i , C_i i D_i w równaniach (6.1) i (6.2) dla zmian głębokości i szerokości strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła w funkcji mocy wiązki.

Modelowanie wymiarów pojedynczych ścieżek laserowych przeprowadzono dla próbek walcowych poddanych azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ia [79], a także dla próbek o kształcie pierścienia azotowanych gazowo zgodnie z wariantem Ib [84, 85] lub zgodnie z wariantem II [84]. Wyznaczone w ten sposób równania opisujące wpływ mocy wiązki laserowej na głębokość i szerokość strefy przetopionej (SP) oraz strefy wpływu ciepła (SWC) przy stosowanych szybkościach skanowania wiązką (v_l) dla próbek walcowych i w kształcie pierścienia przedstawiono w tablicach 6.1, 6.2 i 6.3. W tablicach tych pokazano też wyznaczone wartości P_{OSP} i P_{OSWC} . Wyniki wpływu mocy wiązki laserowej (P) na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z szybkością skanowania $2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ na próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ia pokazano na rysunku 6.23 [79]. Wyznaczone równania krzywych pokazano w tablicy 6.1. Przeprowadzona analiza pomogła w doborze parametrów obróbki laserowej podczas wytwarzania ścieżek wielokrotnych na azotowanych próbkach walcowych [79].

Tablica 6.1. Równania opisujące wpływ mocy wiązki P [W] na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z szybkością skanowania $2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ na próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ia [79]

Szybkość skanowania, v_l [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]	2,88
Głębokość SP, d_{SP} [μm] =	$143,5555 \ln(P) - 787,3632$
Szerokość SP, w_{SP} [μm] =	$597,0392 \ln(P) - 3259,8889$
Głębokość SWC, d_{SWC} [μm] =	$192,7738 \ln(P) - 916,1835$
Szerokość SWC, w_{SWC} [μm] =	$603,2464 \ln(P) - 2861,3472$
P_{OSP} [W] =	238
P_{OSWC} [W] =	115



Rys. 6.23. Wpływ mocy wiązki laserowej P na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych przy stałej szybkości skanowania $v_l=2.88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ na azotowanych gazowo zgodnie z wariantem Ia próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 [79]; P_{0SP} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy przetopionej (SP); P_{0SWC} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy wpływu ciepła (SWC)

Tablica 6.2. Równania opisujące wpływ mocy wiązki P [W] na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z różną szybkością skanowania na próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ib [84, 85]

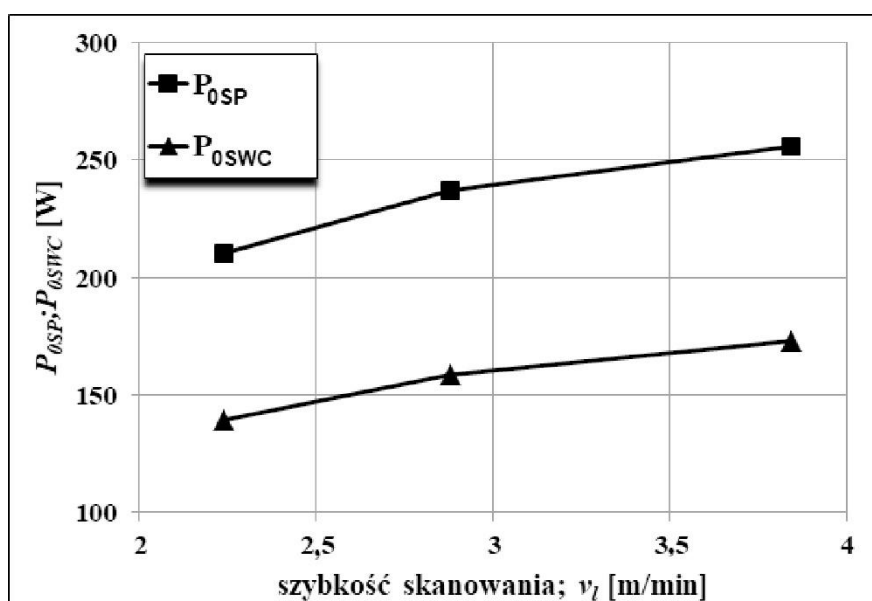
Szybkość skanowania, v_l [$\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$]	2,24	2,88	3,84
Głębokość SP, d_{SP} [μm] =	$143.5897 \ln(P)-768.5237$	$119.8675 \ln(P)-655.9403$	$115.8317 \ln(P)-643.1177$
Szerokość SP, w_{SP} [μm] =	$803.1203 \ln(P)-4294.6309$	$656.3793 \ln(P)-3587.0799$	$610.3873 \ln(P)-3380.2876$
Głębokość SWC, d_{SWC} [μm] =	$204.6942 \ln(P)-1054.8276$	$138.3305 \ln(P)-701.8445$	$123.8238 \ln(P)-639.1018$
Szerokość SWC, w_{SWC} [μm] =	$982.5791 \ln(P)-5062.5605$	$613.2685 \ln(P)-3105.2314$	$581.0712 \ln(P)-2999.4797$
P_{0SP} [W] =	210	237	256
P_{0SWC} [W] =	140	159	173

Pełniejszą analizę wpływu mocy wiązki laserowej na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych przeprowadzono w pracach [84, 85], uwzględniając różne szybkości skanowania

wiązką laserową (2,24, 2,88 i 3,84 m·min⁻¹). Wpływ szybkości skanowania wiązką laserową (v_l) na wartości P_{0SP} i P_{0SWC} otrzymane w wyniku modelowania wpływu mocy wiązki laserowej (P) na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych na próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ib pokazano na rysunku 6.24 [85]. Zgodnie z oczekiwaniami, większe szybkości skanowania wiązką skutkowały zwiększeniem wartości P_{0SP} i P_{0SWC} .

Tablica 6.3. Równania opisujące wpływ mocy wiązki P [W] na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z różną szybkością skanowania na próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem II [84]

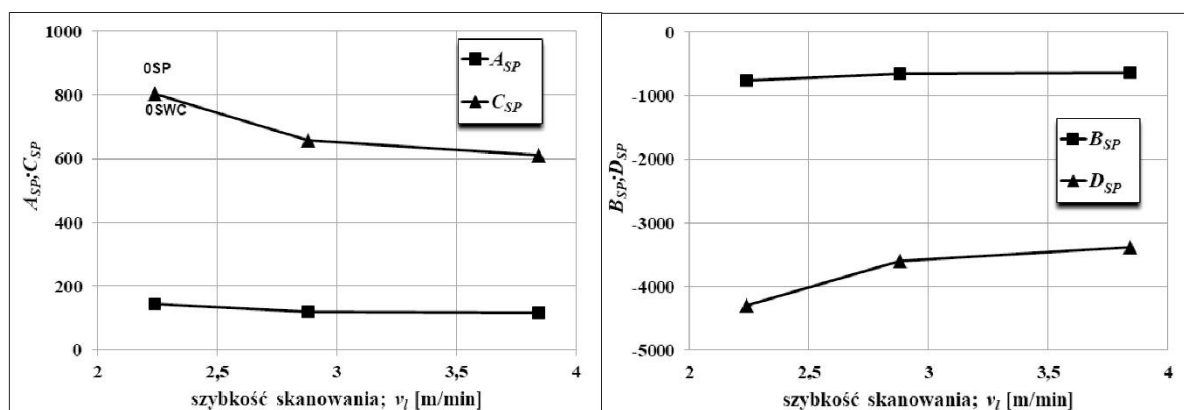
Szybkość skanowania, v_l [m·min ⁻¹]	2,88	3,84
Głębokość SP, d_{SP} [μm] =	116.1762 ln(P)-615.1010	93.2168 ln(P)-499.5967
Szerokość SP, w_{SP} [μm] =	589.7881 ln(P)-3155.1414	534.8857 ln(P)-2861.2645
Głębokość SWC, d_{SWC} [μm] =	126.1874 ln(P)-616.0431	111.3381 ln(P)-552.8389
Szerokość SWC, w_{SWC} [μm] =	558.5034 ln(P)-2720.4539	533.9528 ln(P)-2647.6111
P_{0SP} [W] =	198	213
P_{0SWC} [W] =	131	144



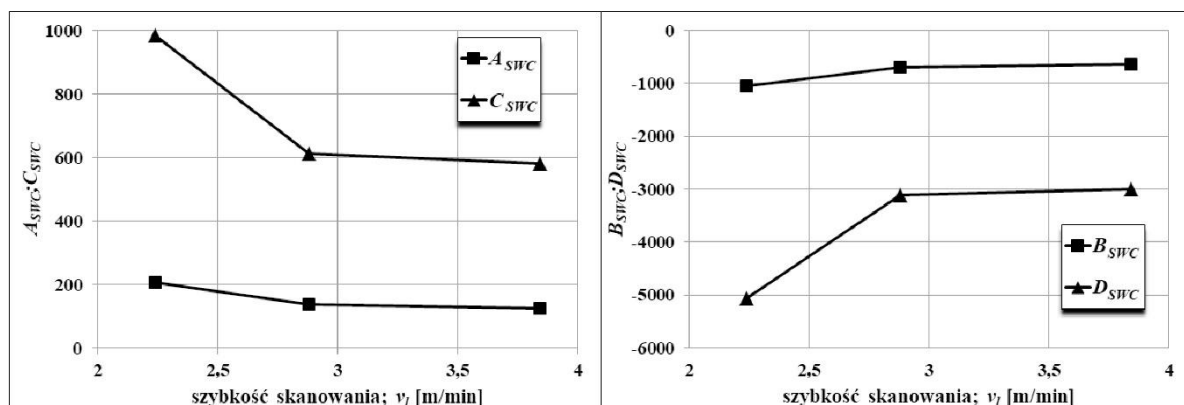
Rys. 6.24. Wpływ szybkości skanowania wiązką na wartości P_{0SP} i P_{0SWC} dla próbek o kształcie pierścienia, na których wytworzono pojedyncze ścieżki laserowe po azotowaniu gazowym zgodnie z wariantem Ib [85]

Wpływ szybkości skanowania wiązką laserową na wartości współczynników A_i , B_i , C_i i D_i w równaniach (6.1) i (6.2), opisujących zmiany głębokości i szerokości strefy przetopionej

i strefy wpływu ciepła w funkcji mocy wiązki, pokazano odpowiednio na rysunkach 6.25 i 6.26. Wartości A_i i C_i zmniejszały się wraz ze wzrostem szybkości skanowania wiązką. Natomiast większa szybkość skanowania skutkowałą zwiększeniem wartości B_i i D_i [85].

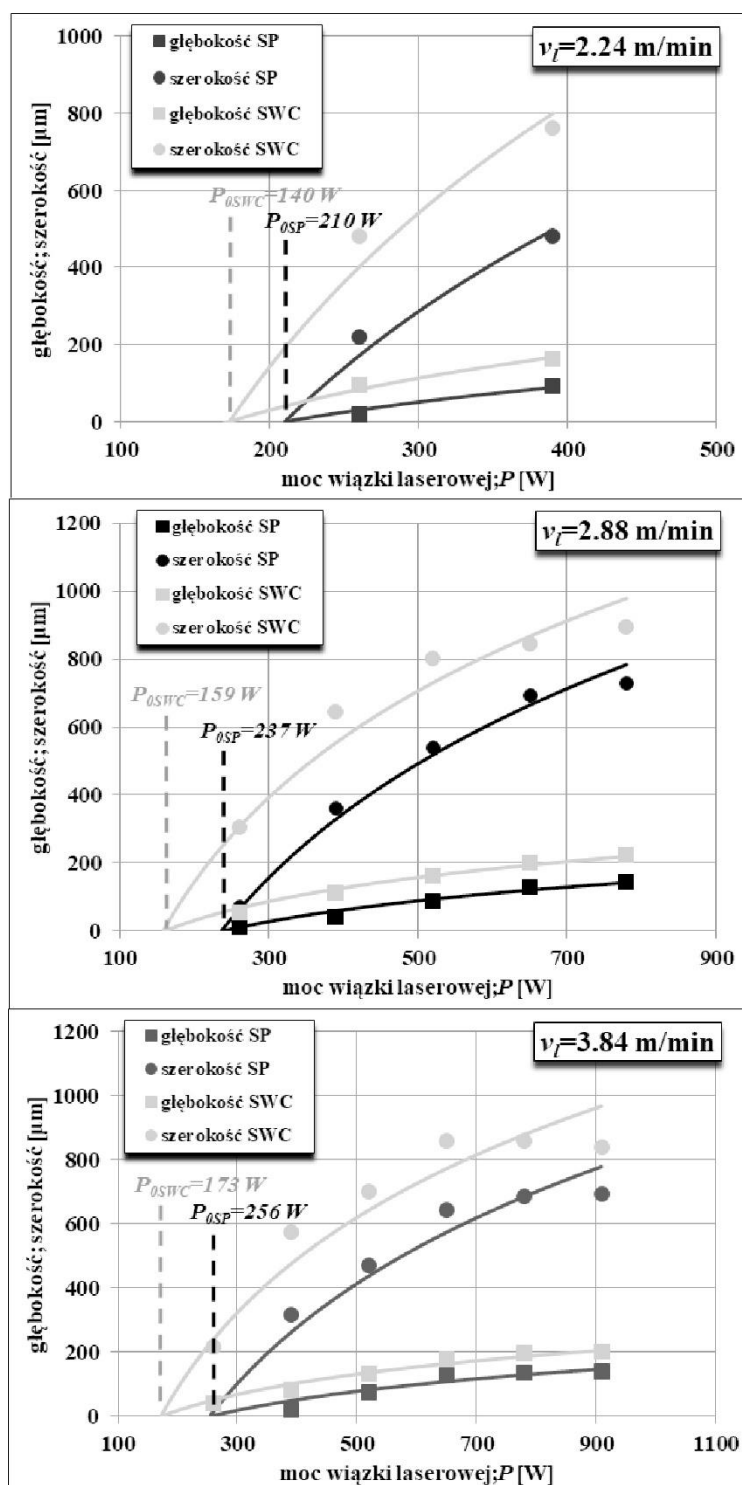


Rys. 6.25. Wpływ szybkości skanowania wiązki laserową na wartości współczynników w równaniach (6.1) i (6.2) dla strefy przetopionej (SP) wytworzonej na próbkach o kształcie pierścienia, na których wytworzono pojedyncze ścieżki laserowe po azotowaniu gazowym zgodnie z wariantem Ib [85]



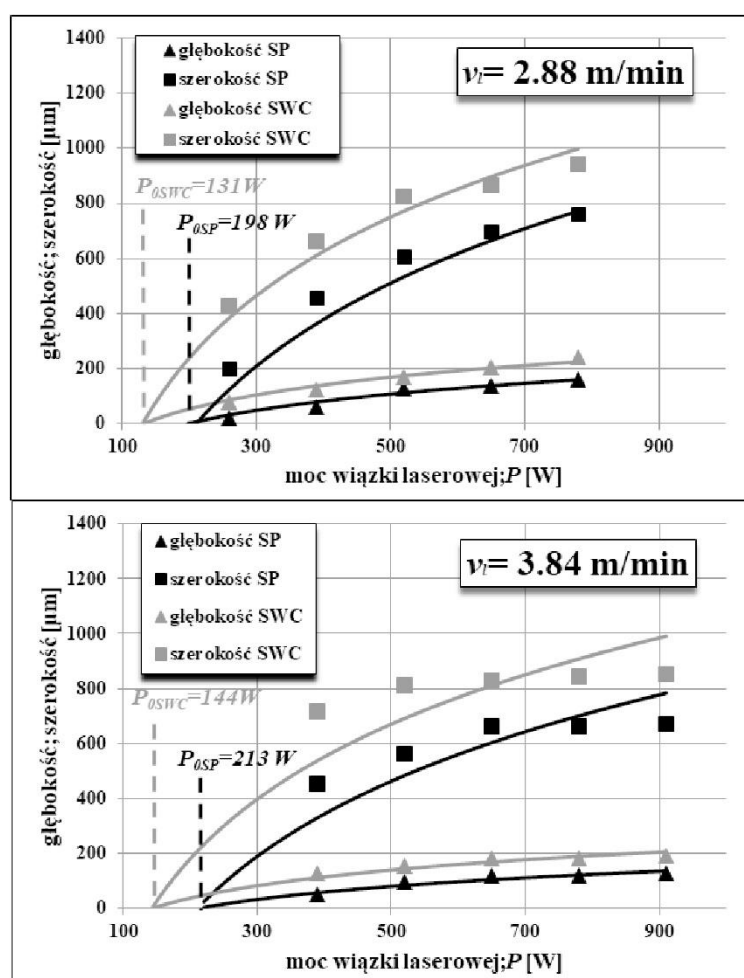
Rys. 6.26. Wpływ szybkości skanowania wiązki laserową na wartości współczynników w równaniach (6.1) i (6.2) dla strefy wpływu ciepła (SWC) wytworzonej na próbkach o kształcie pierścienia, na których wytworzono pojedyncze ścieżki laserowe po azotowaniu gazowym zgodnie z wariantem Ib [85]

Wpływ mocy wiązki laserowej (P) na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z różną szybkością skanowania na próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem Ib [84, 85] pokazano na rysunku 6.27. Równania opisujące wyznaczone krzywe zamieszczono w tablicy 6.2.



Rys. 6.27. Wpływ mocy wiązki laserowej P na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych przy różnych szybkościach skanowania v_l (2,24, 2,88 i 3,84 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$) na azotowanych gazowo zgodnie z wariantem Ib próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 [84, 85]; P_{0SP} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy przetopionej (SP); P_{0SWC} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy wpływu ciepła (SWC)

Na rysunku 6.28 zaprezentowano wpływ mocy wiązki laserowej (P) na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych z różną szybkością skanowania na próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 poddanej azotowaniu gazowemu zgodnie z wariantem II [84, 85]. Wyznaczone równania odpowiednich krzywych zamieszczono w tabelicy 6.3. Zwraca uwagę fakt, że otrzymane wartości granicznych mocy wiązki laserowej (P_{OSP} i P_{OSWC}) są przy tych samych szybkościach skanowania wiązką mniejsze w porównaniu do wartości otrzymanych w przypadku wytwarzania pojedynczych ścieżek na próbkach azotowanych zgodnie z wariantem Ib. Przyczyną tego mogła być znacznie mniejsza grubość strefy związków wytworzonej po azotowaniu gazowym według wariantu II.



Rys. 6.28. Wpływ mocy wiązki laserowej P na wymiary pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych przy różnych szybkościach skanowania v_t (2,88 i 3,84 m·min⁻¹) na azotowanych gazowo zgodnie z wariantem II próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 [84]; P_{OSP} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy przetopionej (SP); P_{OSWC} – graniczna moc wiązki (minimalna) dla występowania strefy wpływu ciepła (SWC)

Generalnie, wymiary pojedynczych ścieżek, tj. głębokość i szerokość SP oraz SWC, zwiększały się wraz ze wzrostem mocy wiązki (P) i malejącą szybkością skanowania wiązką laserową (v_l) [78, 84, 85]. Wyznaczone krzywe na podstawie zależności (6.1) i (6.2) dość dobrze odzwierciedlały wyniki pomiarów. Opracowany model może być stosowany do przewidywania wpływu laserowej obróbki cieplnej na mikrostrukturę proponowanych warstw hybrydowych. Na podstawie tego modelu można dobierać właściwe parametry obróbki laserowej wskazane dla wytwarzania warstw hybrydowych (azotowanych gazowo i obrabianych laserowo) z przetopieniem lub bez widocznych oznak przetopienia strefy związków warstwy azotowanej.

Warto w tym miejscu zauważyć, że różnice między granicznymi wartościami mocy wiązki (P_{OSP} i P_{OSWC}), decydującymi o przeprowadzeniu laserowej modyfikacji z przetopieniem lub bez widocznych jego oznak (tzn. z występowaniem wyłącznie strefy wpływu ciepła) były stosunkowo niewielkie. Biorąc pod uwagę warunki pracy stosowanego lasera technologicznego CO₂, nastawiona (założona) wartość mocy wiązki laserowej czasem nieco odbiegała od wartości rejestrowanej podczas obróbki. Dodatkowo, przy wytwarzaniu ścieżek wielokrotnych, zachodzących na siebie, następowało intensywniejsze grzanie podłoża. Powodowało to pewne trudności w kontrolowaniu parametrów obróbki laserowej w aspekcie wytwarzania ścieżek wielokrotnych bez przetopienia strefy związków przy mocy wiązki dobieranej wówczas w przedziale od P_{OSWC} do P_{OSP} .

6.3 WPLYW ROZKŁADU TEMPERATURY PODCZAS LASEROWEJ MODYFIKACJI WARSTWY AZOTOWANEJ NA MIROSTRUKTURĘ I GŁĘBOKOŚĆ ODDZIAŁYWANIA WIĄZKI

Rozkład temperatury podczas laserowej obróbki cieplnej zależał od parametrów obróbki laserowej (promienia wiązki laserowej r_B , mocy wiązki laserowej P , szybkości skanowania v_l), jak również od właściwości fizycznych obrabianego materiału (gęstości ρ , ciepła właściwego C_p , przewodności cieplnej λ , dyfuzyjności cieplnej α). W pracy [81] azotowana gazowo (zgodnie z wariantem Ib) stal 42CrMo4 została poddana modyfikacji laserowej przy zastosowaniu różnych parametrów (patrz tablica 5.3). Stąd też spodziewano się pewnych różnic w skutkach LOC, np. odnośnie temperatury powierzchni i rozkładu temperatury w funkcji odległości od powierzchni. Z uwagi na występujące w tym jednym przypadku

rozbieżności między założoną (nastawioną) mocą wiązki laserowej a tą rejestrowaną przez urządzenie podczas obróbki laserowej, w tym modelowaniu pod uwagę wzięto średnią moc rejestrowaną, czyli mierzoną (tablica 5.4).

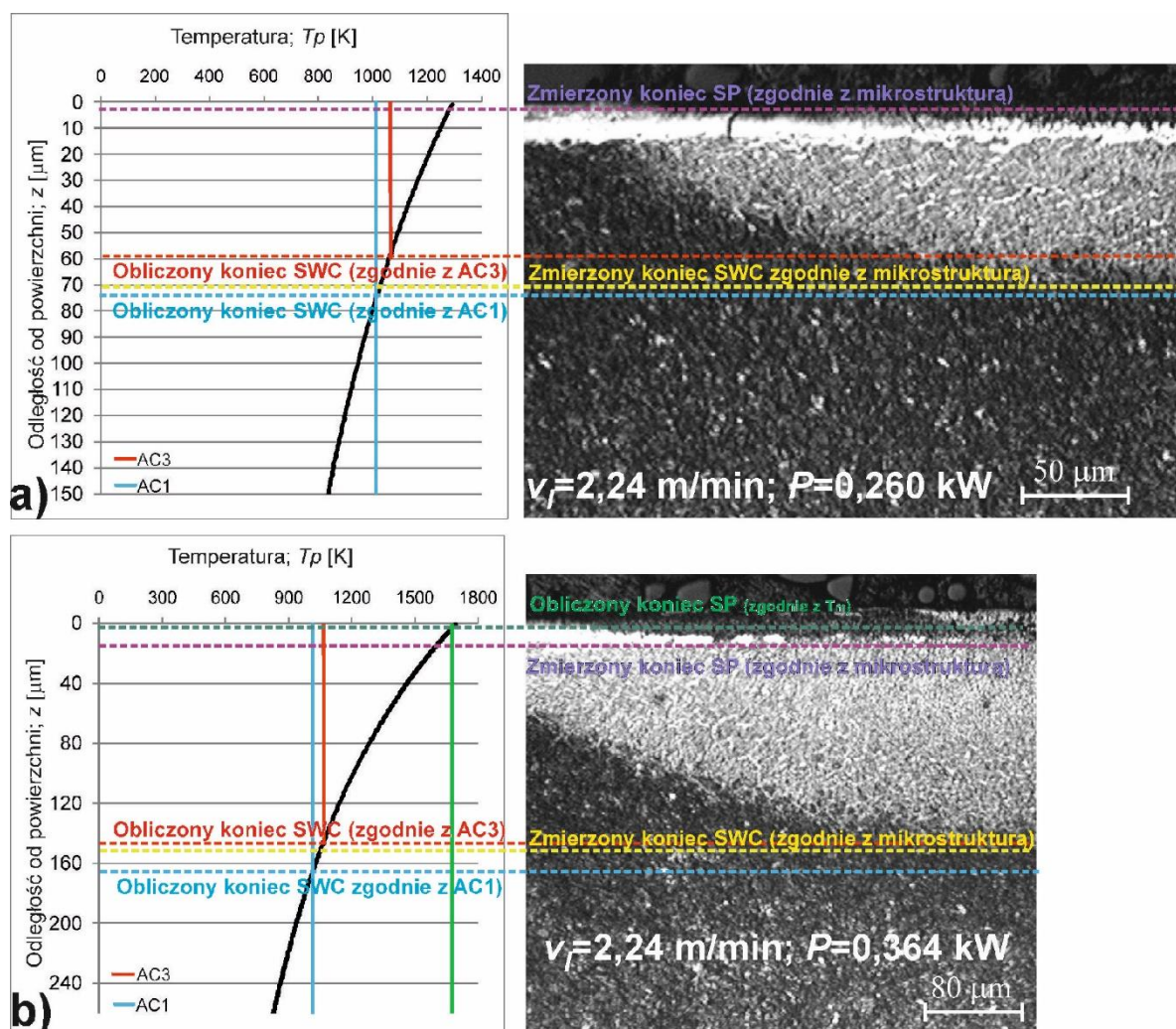
Rozkład temperatury wpływał na mikrostrukturę obrabianego materiału, na głębokość strefy przetopionej (SP) i strefy wpływu ciepła (SWC). Do wyznaczenia głębokości strefy przetopionej (d_{SP}) i strefy wpływu ciepła (d_{SWC}) potrzebne były charakterystyczne temperatury obrabianego materiału, czyli jego temperatura topnienia T_m , temperatura eutekoidalna A_{C1} oraz temperatura przemiany alotropowej A_{C3} . Temperatury A_{C1} i A_{C3} dla stali 42CrMo4 wynosiły odpowiednio: 745 °C (1018 K) i 790 °C (1063 K). Przyjęto je na podstawie karty technicznej Lucefin Group [109]. Według danych firmy Xingsheng Special Steel [110] temperatura topnienia T_m stali 42CrMo4 była równa 1416 °C (1689 K). Takie właśnie temperatury uwzględniono przy obliczaniu wartości d_{SP} i d_{SWC} na podstawie wyznaczonego rozkładu temperatury w funkcji odległości od powierzchni. Przyjęto, że koniec strefy przetopionej, określony jej głębokością d_{SP} , powinien odpowiadać temperaturze topnienia T_m . Z kolei koniec strefy wpływu ciepła, określony głębokością d_{SWC} , powinien znajdować się pomiędzy dwoma głębokościami związanymi odpowiednio z temperaturami A_{C3} i A_{C1} . Takie założenia wynikały z niezaprzeczalnego faktu, że strefa przetopiona powinna występować pomiędzy głębokością równą 0 (odpowiadającą maksymalnej temperaturze na powierzchni), a głębokością odpowiadającą temperaturze topnienia T_m , jeśli oczywiście maksymalna temperatura byłaby wyższa niż T_m . Wtedy mielibyśmy do czynienia z LOC z przetopieniem. Strefa wpływu ciepła pojawiałaby się zatem między głębokością związaną z T_m a głębokością związaną z temperaturą A_{C3} lub A_{C1} . Jeśli temperatura A_{C3} byłaby graniczną temperaturą tej strefy, jej mikrostruktura składałaby się głównie z martenzytu. Natomiast, jeśli przyjąć temperaturę A_{C1} za koniec SWC, przy końcu tej strefy występowałaby mieszanina martenzytu i ferrytu. Gdyby maksymalna temperatura była niższa niż T_m , strefa przetopiona nie pojawiłaby się. Odpowiadałoby to laserowej obróbce cieplnej bez przetopienia. Wtedy strefa związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ pozostawałaby w mikrostrukturze. Poniżej strefy związków obserwowana byłaby strefa wpływu ciepła, której koniec wyznaczałaby temperatura A_{C3} lub A_{C1} .

Rozkład temperatury $T(z,t)$ wzdłuż osi pojedynczej ścieżki laserowej analizowano w funkcji odległości od powierzchni. Wyniki przedstawiano w postaci wykresu zmian

temperatury odniesionego do otrzymanej mikrostruktury dla każdego wariantu zastosowanych parametrów LOC. Rysunki 6.29, 6.30 i 6.31 przedstawiają otrzymane wyniki odpowiednio dla szybkości skanowania 2,24, 2,88 i 3,84 m·min⁻¹. Na wykresach rozkładu temperatury zaznaczono temperaturę topnienia T_m , temperaturę przemiany eutektoidalnej A_{C1} i temperaturę przemiany alotropowej A_{C3} wraz z obliczonymi głębokościami strefy przetopionej (d_{SP}) oraz strefy wpływu ciepła (d_{SWC}). Jednocześnie pokazano zmierzone na podstawie obserwacji mikrostruktury wartości d_{SP} i d_{SWC} .

Na rysunku 6.29 pokazano rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżek laserowych powiązany z mikrostrukturą tych ścieżek dla azotowanej gazowo (wariant Ib) stali 42CrMo4 po laserowej obróbce cieplnej przy zastosowaniu szybkości skanowania $v_l=2,24$ m·min⁻¹ i mocy wiązki laserowej 0,260 oraz 0,364 kW. Maksymalna temperatura uzyskana na powierzchni (1294K) przy mocy wiązki lasera $P=0,260$ kW była niższa od temperatury topnienia podłoża (Rys. 6.29a). Dlatego też oddziaływanie wiązki laserowej nie powinno powodować przetopienia. Jednak na podstawie obserwacji mikrostruktury stwierdzono, że strefa związków została przetopiona do głębokości 3 μm (zmierzony koniec SP, czyli d_{SP}). Temperatura wzdłuż osi ścieżki laserowej stopniowo obniżała się wraz ze zwiększaniem odległości od powierzchni. Zmierzony koniec strefy wpływu ciepła (SWC), odpowiadający głębokości tej strefy d_{SWC} , obserwowano w odległości 71 μm od powierzchni. Wartość ta mieściła się pomiędzy głębokościami SWC powiązanych z temperaturą A_{C3} i A_{C1} (odpowiednio: 59 i 74 μm), a obliczonymi na podstawie rozkładu temperatury.

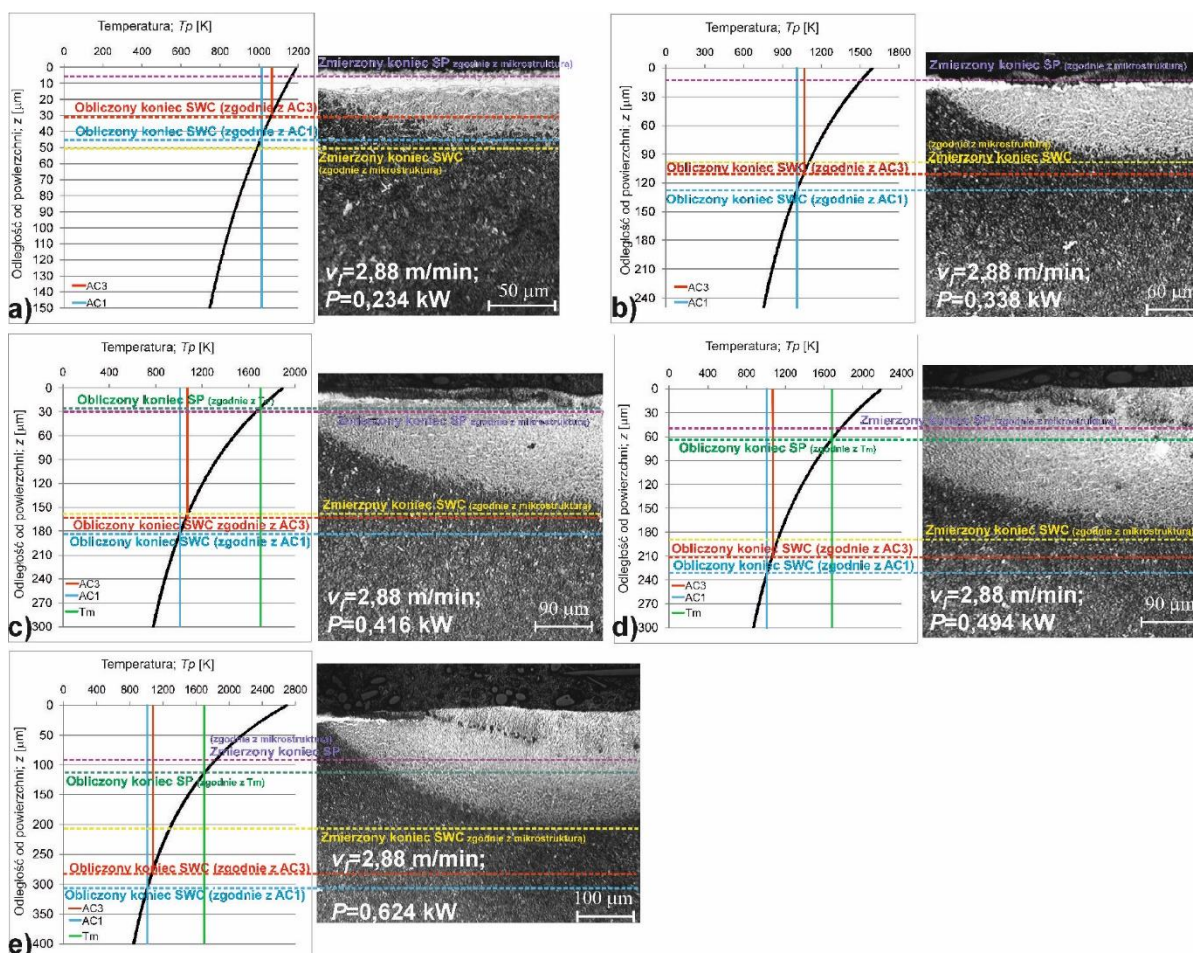
Zastosowanie wiązki laserowej o mocy $P=0,364$ kW (Rys. 6.29b) skutkowało uzyskaniem na powierzchni temperatury równej 1693 K, która była nieco wyższa od temperatury topnienia podłoża (1689 K). Stąd też obliczony na podstawie rozkładu temperatury koniec SP, odpowiadający głębokości tej strefy d_{SP} , sięgał 2 μm. Jednak zmierzona wartość d_{SP} powiązana z mikrostrukturą była większa, osiągając 15 μm, a strefa przetopiona była wyraźnie widoczna. Tak, jak poprzednio, zmierzony koniec SWC obserwowano na głębokości 151 μm, która mieściła się w zakresie wyznaczonym przez obliczone wartości d_{SP} powiązane z temperaturą A_{C3} i A_{C1} (odpowiednio: 147 i 164 μm).



Rys. 6.29. Rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżek laserowych powiązany z mikrostrukturą po laserowej modyfikacji warstwy azotowanej gazowo wg wariantu Ib przy zastosowaniu szybkości skanowania $v_f=2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i mocy wiązki $P=0,260 \text{ kW}$ (a) oraz $P=0,364 \text{ kW}$ (b)

Rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżek laserowych i powiązaną z nimi mikrostrukturę przedstawiono na rysunku 6.30 dla azotowanej gazowo (wariant Ib) stali 42CrMo4 po laserowej obróbce cieplnej przy zastosowaniu szybkości skanowania $v_f=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i mocy wiązki laserowej w zakresie 0,234-0,624 kW. Przy mocy wiązki laserowej 0,234 kW maksymalna temperatura przy powierzchni (1192 K) była niższa od temperatury topnienia materiału podłoża (Rys. 6.30a). W związku z tym promieniowanie laserowe nie powinno wytworzyć strefy przetopionej. Jednak obserwacja mikrostruktury wskazała, że strefa związków (azotków żelaza) została nieznacznie przetopiona do głębokości 5 μm (zmierzony koniec SP). Obserwowano stopniowy spadek temperatury wzdłuż osi ścieżki laserowej wraz

ze zwiększaniem odległości od powierzchni. Zmierzony koniec SWC (powiązany z mikrostrukturą), obserwowano w odległości 51 μm , która odpowiadała głębokości tej strefy (d_{SWC}). Wartość ta była nieco większa, niż jej zakres (31-43 μm) wyznaczony przez obliczone na podstawie rozkładu temperatury głębokości odniesione do AC_3 i AC_1 .



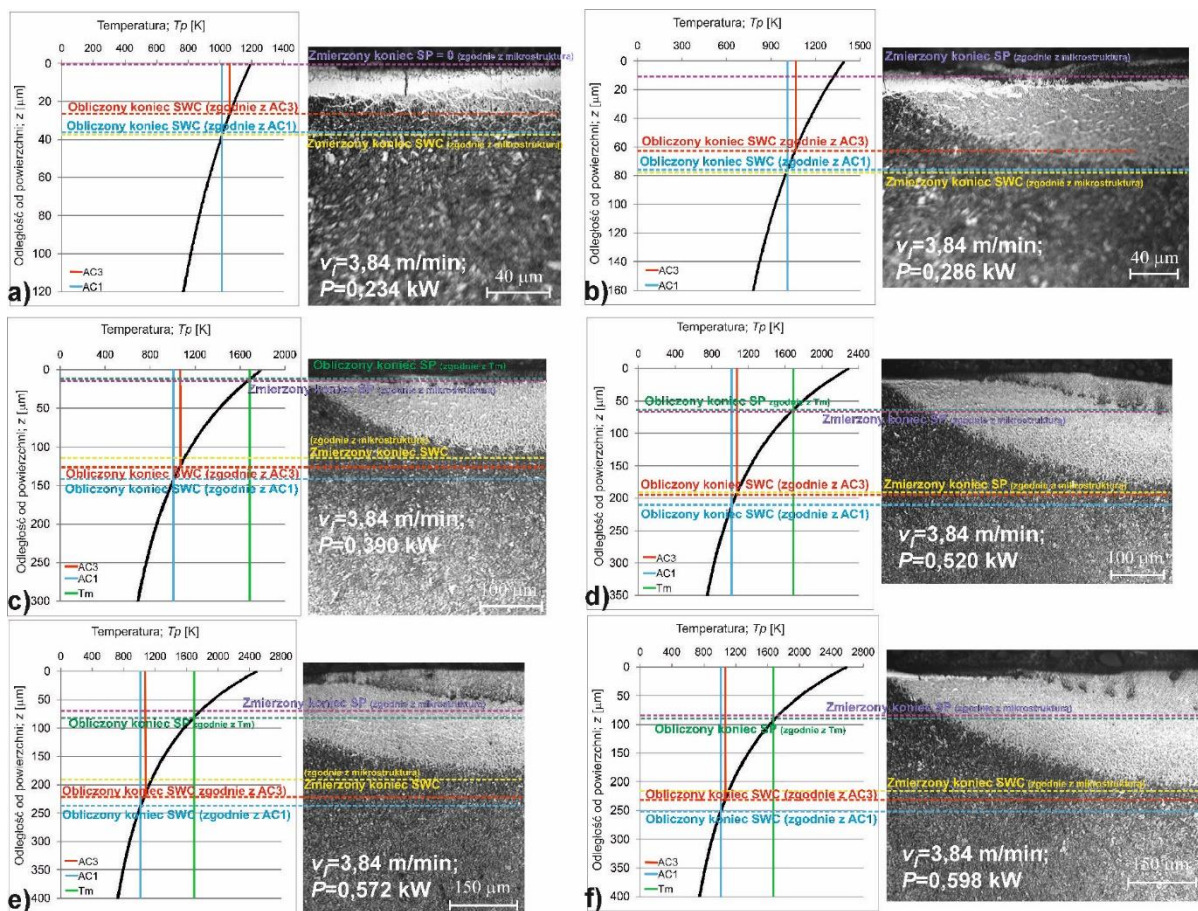
Rys. 6.30. Rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżek laserowych powiązany z mikrostrukturą po laserowej modyfikacji warstwy azotowanej gazowo wg wariantu Ib przy zastosowaniu szybkości skanowania $v_1=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i mocy wiązki $P=0,234 \text{ kW}$ (a), $P=0,338 \text{ kW}$ (b), $P=0,416 \text{ kW}$ (c), $P=0,494 \text{ kW}$ (d) oraz $P=0,624 \text{ kW}$ (e)

Zastosowanie mocy wiązki laserowej $P=0,338 \text{ kW}$ (Rys. 6.30b) również skutkowało maksymalną temperaturą (1592 K) niższą, niż temperatura topnienia podłoża (1689 K). W takim przypadku strefa przetopiona również nie powinna powstać. Jednak strefa związków została częściowo przetopiona, a zmierzona głębokość d_{SP} (powiązana z mikrostrukturą) wyniosła 13 μm . Podobnie, jak poprzednio, zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=100 \mu\text{m}$)

znajdowała się poza zakresem powiązaniem z temperaturą A_{C3} i A_{C1} (111-126 μm) zgodnie z rozkładem temperatury. W tym przypadku zmierzona wartość d_{SWC} była nieznacznie mniejsza. Kolejna moc wiązki laserowej ($P=0,416$ kW) skutkowałą maksymalną temperaturą na powierzchni 1892 K, która była wyraźnie wyższa od temperatury topnienia podłoża (1689 K). Powodowało to przetopienie strefy związków (Rys. 6.30c). Obliczone i zmierzone głębokości SP były zbliżone, osiągając wartości odpowiednio 27 i 30 μm . Zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=151$ μm) była nieznacznie mniejsza w porównaniu z zakresem głębokości (164-180 μm) odniesionym do temperatury A_{C3} i A_{C1} . Strefa przetopiona była również widoczna po LOC przeprowadzonej wiązką laserową o mocy 0,494 kW (Rys. 6.30d). Maksymalna temperatura (2191 K) znacznie przekroczyła w tym przypadku temperaturę topnienia podłoża (1689 K). Głębokość SP, zmierzona na podstawie obserwacji mikrostruktury i obliczona na podstawie rozkładu temperatur, nieznacznie się różniła, osiągając wartości odpowiednio 49 i 63 μm . Natomiast zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=188$ μm) była wyraźnie poza zakresem głębokości (212-230 μm), obliczonym dla temperatury A_{C3} i A_{C1} . Większe różnice pomiędzy obliczonymi i zmierzonymi głębokościami SP i SWC zaobserwowano po LOC z zastosowaniem wiązki laserowej o mocy 0,624 kW (Rys. 6.30e). Maksymalna osiągnięta temperatura (przy powierzchni) wynosiła 2691 K. Zmierzona głębokość SP ($d_{SP}=90$ μm) była istotnie mniejsza od wartości obliczonej dla temperatury topnienia ($d_{SP}=116$ μm). Zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=207$ μm) była jeszcze bardziej poza zakresem głębokości (284-304 μm) powiązanego z temperaturą A_{C3} i A_{C1} .

Na rysunku 6.31 przedstawiono rozkłady temperatury wzdłuż osi ścieżek i powiązaną z nimi mikrostrukturę dla azotowanej gazowo według wariantu Ib stali 42CrMo4 po LOC przy szybkości skanowania $v_f=3,84$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ i mocy wiązki laserowej w zakresie 0,234-0,598 kW. Przy mocy wiązki laserowej 0,234 kW maksymalna temperatura przy powierzchni (1192 K) była znacznie niższa od temperatury topnienia materiału podłoża (Rys. 6.31a). Obliczone i zmierzone głębokości SP (d_{SP}) były takie same, osiągając wartość 0 μm . Zaobserwowano zatem w tym przypadku laserową obróbkę cieplną bez przetopienia. Strefa związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ pozostała w mikrostrukturze po procesie LOC. Zmierzona na podstawie obserwacji mikrostruktury głębokość SWC ($d_{SWC}=38$ μm), była nieznacznie większa, niż zakres jej głębokości (27-37 μm) obliczony w odniesieniu do temperatury A_{C3} i A_{C1} . Chociaż maksymalna temperatura na powierzchni (1391 K) była niższa, niż temperatura

topnienia podłoża, moc wiązki laserowej 0,286 kW spowodowała występowanie częściowo przetopionej strefy związków (Rys. 6.31b). Zmierzona na podstawie obserwacji mikrostruktury głębokość SP wynosiła 11 μm . Tak, jak w poprzednim przypadku, zmierzona głębokość SWC ($d_{\text{SWC}}=78 \mu\text{m}$), była nieco większa niż obliczony jej zakres głębokości (63-75 μm) powiązany z temperaturą A_{C3} i A_{C1} .



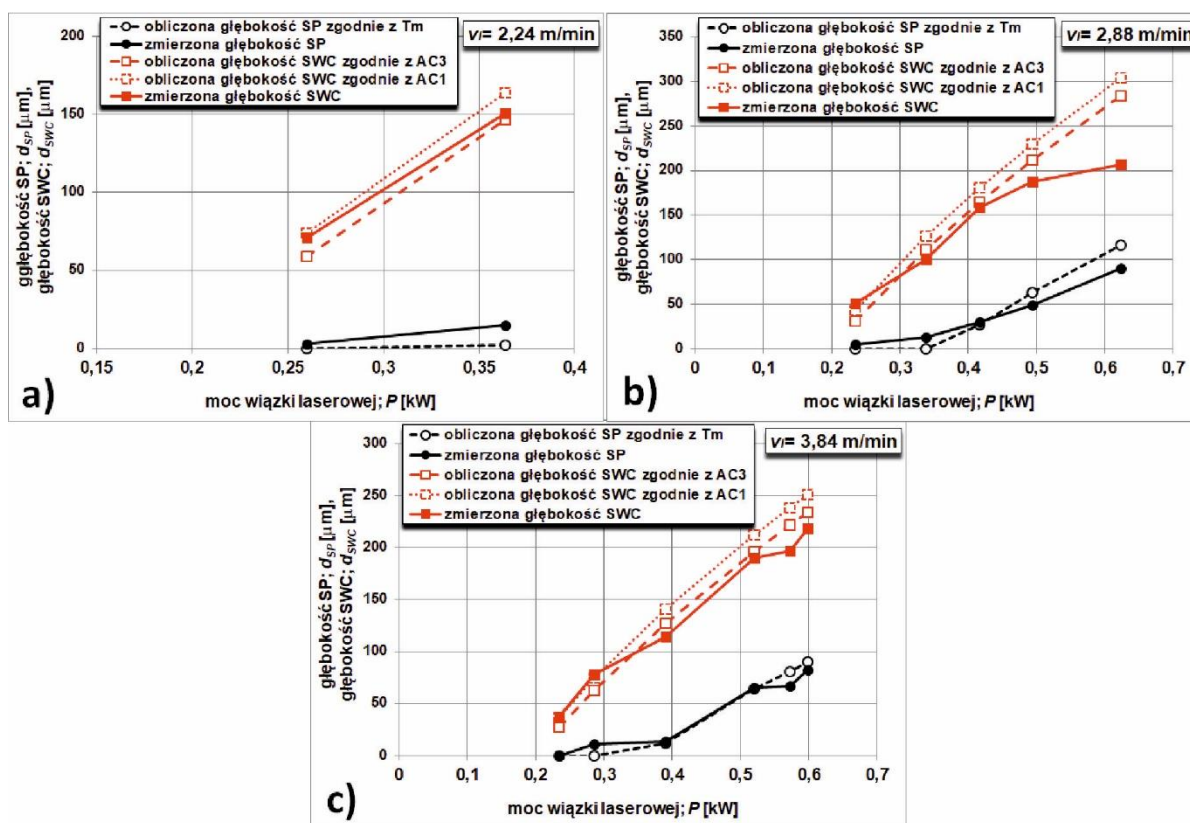
Rys. 6.31. Rozkład temperatury wzdłuż osi ścieżek laserowych powiązany z mikrostrukturą po laserowej modyfikacji warstwy azotowanej gazowo wg wariantu Ib przy zastosowaniu szybkości skanowania $v_f=3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i mocy wiązki $P=0,234 \text{ kW}$ (a), $P=0,286 \text{ kW}$ (b), $P=0,390 \text{ kW}$ (c), $P=0,520 \text{ kW}$ (d), $P=0,572 \text{ kW}$ (e) oraz $P=0,598 \text{ kW}$ (f)

LOC przy mocy wiązki lasera $P=0,390 \text{ kW}$ (Rys. 6.31c) spowodowała wytworzenie strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę maksymalną (1791 K), która przewyższała temperaturę topnienia. Obliczone i zmierzone wartości d_{SP} były podobne, osiągając odpowiednio 12 i 14 μm . Natomiast zmierzona głębokość SWC ($d_{\text{SWC}}=114 \mu\text{m}$) znajdowała się poza zakresem głębokości 127-142 μm ,

obliczonym na podstawie temperatury A_{C3} i A_{C1} . Kolejna moc wiązki laserowej 0,520 kW spowodowała osiągnięcie jeszcze wyższej maksymalnej temperatury na powierzchni (2290 K). Stąd głębokości SP i SWC były jeszcze większe (Rys. 6.31d). Obliczone i zmierzone głębokości SP (d_{SP}) były prawie takie same (odpowiednio 64 i 65 μm). Podobnie jak poprzednio, zmierzona głębokość SWC (d_{SWC}) znajdowała się poza zakresem głębokości (196-212 μm), obliczonym dla temperatury A_{C3} i A_{C1} . Jej wartość była nieznacznie mniejsza (190 μm), niż dolna granica tego zakresu. Kolejne wartości mocy wiązki laserowej (0,572 i 0,598 kW) powodowały coraz głębsze przetopienie, ponieważ maksymalne temperatury (odpowiednio 2489 i 2589 K) znacznie przekraczały temperaturę topnienia. Generalnie głębokości SP i SWC zwiększały się wraz ze wzrostem mocy wiązki lasera (Rys. 6.31e,f). W przypadku mocy wiązki $P=0,572$ kW (Rys. 6.31e) zmierzona głębokość SP (d_{SP}) wynosiła 67 μm i była nieco mniejsza od wartości obliczonej (81 μm). Natomiast zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=197$ μm) była poza zakresem głębokości (222-238 μm), obliczonym dla temperatury A_{C3} i A_{C1} . Zastosowanie mocy wiązki laserowej 0,598 kW skutkowało nieznacznie mniejszą zmierzoną głębokością SP ($d_{SP}=82$ μm) w porównaniu do wartości obliczonej (90 μm). Podobnie, jak poprzednio, zmierzona głębokość SWC ($d_{SWC}=218$ μm) była mniejsza, niż dolna granica zakresu głębokości (234-251 μm), obliczonego dla temperatury A_{C3} i A_{C1} .

Na rysunku 6.32 porównano obliczone i zmierzone wartości d_{SP} i d_{SWC} dla wszystkich zastosowanych parametrów obróbki laserowej. Tylko dwie wartości mocy wiązki laserowej stosowano przy szybkości skanowania $v_f=2,24$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (Rys. 6.32a). Moc wiązki laserowej 0,260 kW nie powinna powodować przetopienia strefy związków (azotków). Jednak azotki żelaza zostały częściowo przetopione. Zmierzone i obliczone głębokości SP różniły się nieznacznie. Natomiast zmierzone głębokości SWC znajdowały się w zakresie głębokości, wyznaczonym przez temperaturę A_{C3} i A_{C1} . Przy szybkości skanowania $v_f=2,88$ $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ (Rys. 6.32b) zmierzone głębokości SP były początkowo nieznacznie większe, niż wartości obliczone. Taka sytuacja miała miejsce, gdy moc wiązki laserowej nie przekraczała 0,416 kW. Kolejne stosowane wartości mocy wiązki laserowej skutkowały zmniejszeniem mierzonych wartości d_{SP} w porównaniu z głębokościami obliczonymi. Do mocy wiązki laserowej 0,494 kW zmierzone głębokości SWC nieznacznie różniły się od obliczonych, będąc poza zakresem głębokości określonym przez temperaturę A_{C3} i A_{C1} . Istotną różnicę

zaobserwowano przy zastosowaniu wiązki laserowej o mocy 0,624 kW. Generalnie, przy szybkości skanowania $v_f=3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (Rys. 6.32c), zmierzone głębokości SP i SWC były zbliżone do wartości obliczonych. Tylko moc wiązki laserowej większa niż 0,520 kW powodowała większe różnice. Wykresy zaprezentowane na rysunku 6.31 pokazały, że głębokości strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła można skutecznie przewidywać za pomocą równań Ashby'ego i Esterlinga [64, 88, 89]. Dokładność tej metody mogłaby być większa, gdyby znane były niektóre właściwości fizyczne azotków żelaza, takie jak przewodność cieplna λ i ciepło właściwe materiału C_p . Jednak w literaturze nie znaleziono danych dotyczących tych właściwości.



Rys. 6.32. Wpływ mocy wiązki laserowej na zmierzone i obliczone głębokości SP (d_{SP}) i SWC (d_{SWC}) przy szybkości skanowania: $2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (a), $2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (b) oraz $3,84 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (c)

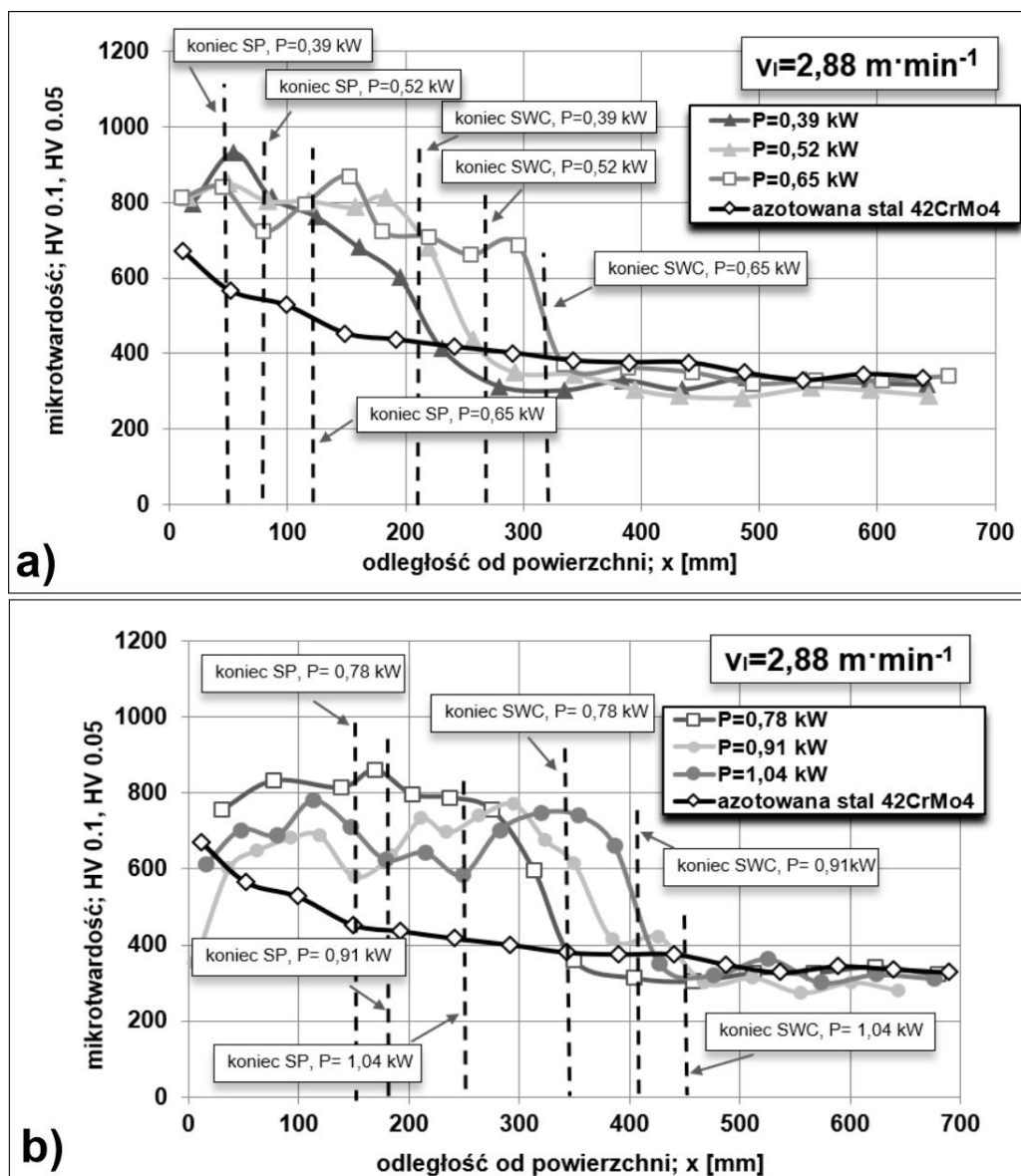
6.4 MIKROTWARDOŚĆ WYTWORZONYCH WARSTW

6.4.1 WARSTWA AZOTOWANA MODYFIKOWANA PRZY POMOCY POJEDYNCZYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych, wytworzonych na próbkach walcowych azotowanych gazowo zgodnie z wariantem Ia z zastosowaniem mocy wiązki w zakresie 0,39-1,04 kW i szybkości skanowania 2,88 m·min⁻¹ pokazano na rysunku 6.33 [79]. Pomiary były wykonywane wzdłuż osi ścieżek. Moc wiązki laserowej wpływała na głębokość strefy przetopionej (SP) i strefy wpływu ciepła (SWC), a tym samym na grubość strefy utwardzonej. Im większa była moc wiązki laserowej, tym większą osiągnano głębokość strefy utwardzonej. Laserowa obróbka cieplna z przetopieniem powodowała zwiększenie twardości warstwy powierzchniowej w porównaniu z warstwą wyłącznie azotowaną gazowo. Przyczyną takiej sytuacji były zmiany w mikrostrukturze, a zwłaszcza pojawienie się martenzytu w strefie przetopionej, jak i strefie wpływu ciepła. Bardzo istotne było przy tym zwiększenie hartowności w wyniku rozpuszczenia się azotków żelaza w austenicie podczas przetapiania. Za większą hartowność odpowiadało zwiększone stężenie azotu w austenicie. W związku z tym twardość SP wahała się od 725 do 840 HV przy stosowanej mocy wiązki (*P*) w zakresie 0,39-0,78 kW. Twardość ta była znacznie większa od maksymalnej twardości warstwy azotowanej niepoddanej LOC (Rys. 6.33).

W strefie wpływu ciepła zmierzono twardość 790-840 HV. Stopniowo zmniejszała się ona ze względu na zmiany w mikrostrukturze, uzyskując ostatecznie twardość materiału podłoża (ulepszonej cieplnie stali 42CrMo4), czyli ok. 300-350 HV. Pod koniec SWC twardość zazwyczaj osiągała wartości mniejsze, niż te zmierzone w porównywalnej odległości od powierzchni dla warstwy wyłącznie azotowanej. Było to efektem odpuszczania tej strefy w temperaturze wyższej od tej, w której był przeprowadzony proces wysokiego odpuszczania przed azotowaniem. Jednocześnie temperatura w tym obszarze musiała być niższa od temperatury stabilności (występowania) austenitu. Przy większych wartościach mocy wiązki laserowej (0,91 kW i 1,04 kW) zaobserwowano wyraźnie mniejszą twardość strefy przetopionej tuż przy powierzchni, prawdopodobnie z powodu niezadowalającej szybkości chłodzenia w tej strefie, mniejszej zapewne od krytycznej szybkości chłodzenia (Rys. 6.33b). Taka sytuacja byłaby niewskazana w przypadku wytwarzania ścieżek wielokrotnych po linii

śrubowej. W warstwie azotowanej pomiary wykonano przy mniejszym obciążeniu (50 G, t.j. 0,49 N) w celu dokładniejszego określenia twardości strefy związków (azotków). W strefie tej twardość wynosiła 670 HV, a w strefie dyfuzyjnej zmniejszała się wraz ze zwiększającą się odległością od powierzchni od 565,9 do 381 HV na końcu tej strefy (Rys. 6.33).



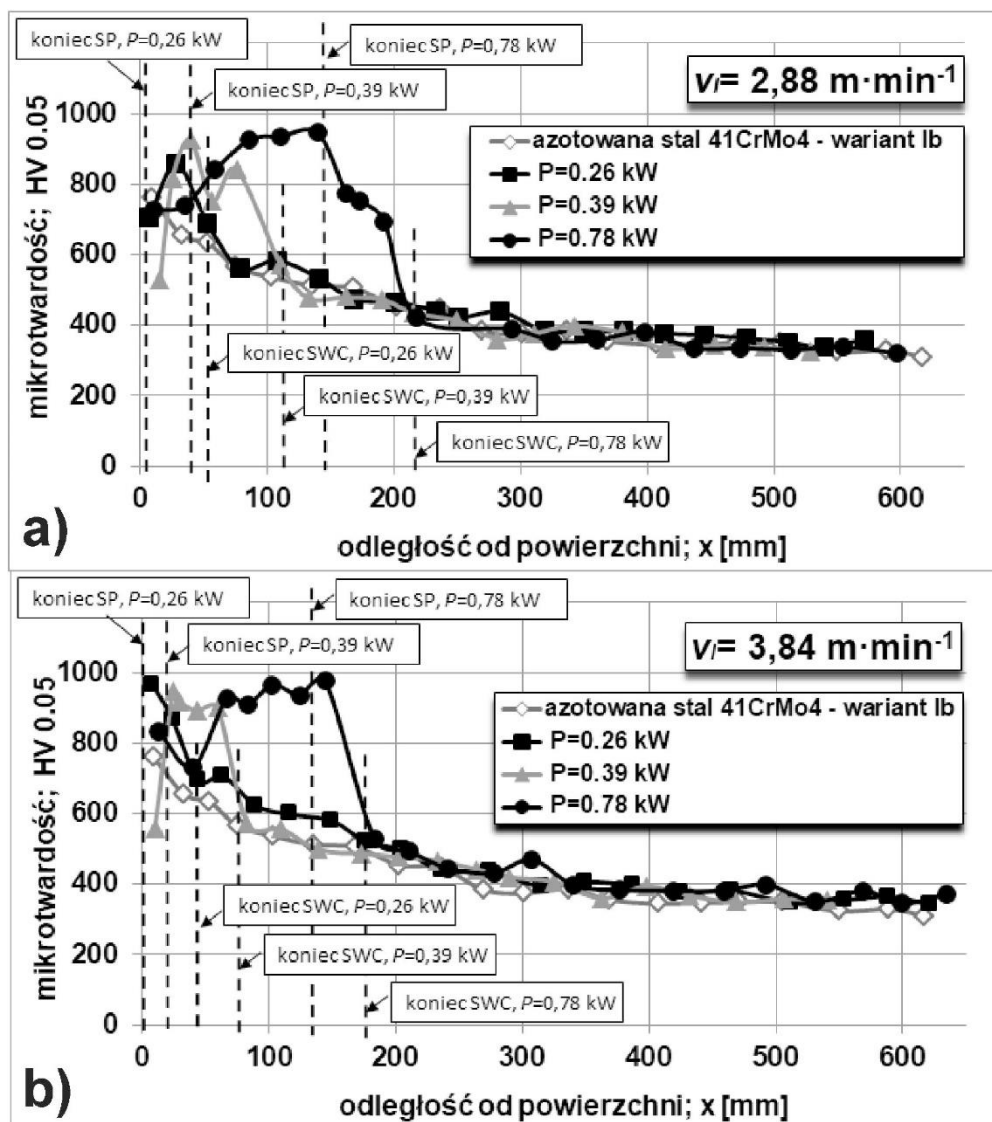
Rys. 6.33. Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant Ia) próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [79]; szybkość skanowania $v_l = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P=0,39-0,65 \text{ kW}$ (a) lub $P=0,78-1,04 \text{ kW}$ (b)

W przypadku próbek o kształcie pierścienia pomiary mikrotwardości wzdłuż osi pojedynczych ścieżek laserowych przeprowadzono w pracach [81, 84]. Przed laserową modyfikacją stosowano dwa warianty azotowania: wariant Ib [81, 84] i wariant II [84]. Wariant Ib skutkowało otrzymaniem warstwy azotowanej o identycznej mikrostrukturze i grubości, jak to miało miejsce w przypadku wariantu Ia. W pracy [84] stosowano dwie szybkości skanowania ($2,88$ i $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) i moc wiązki laserowej w podobnym zakresie, jak w przypadku pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych próbkach walcowych, opisanych powyżej. Jediną różnicą była zmiana zakresu stosowanej mocy wiązki w kierunku mniejszych jej wartości, co miało spowodować wytworzenie ścieżek bez widocznych oznak przetopienia strefy związków. Tym razem stosowano zatem moc wiązki laserowej od $0,26$ do $0,91 \text{ kW}$.

Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych, wytworzonych na próbkach o kształcie pierścienia azotowanych gazowo zgodnie z wariantami Ib i II pokazano odpowiednio na rysunkach 6.34 i 6.35 [84]. Pokazano profile otrzymane z zastosowaniem wybranych wartości mocy wiązki ($0,26$, $0,39$ i $0,78 \text{ kW}$) oraz dwóch szybkości skanowania ($2,88$ i $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Zarówno LOC z przetopieniem, jak i z częściowym przetopieniem strefy związków, powodowała zwiększenie twardości warstw hybrydowych w porównaniu z warstwą wyłącznie azotowaną gazowo. Im większa była moc wiązki lub mniejszą stosowano szybkość skanowania, tym głębszą otrzymywano strefę utwardzoną. Zwiększoną twardość obserwowano zarówno w strefie przetopionej (SP), jak i w strefie wpływu ciepła (SWC). Przyczyną takiej sytuacji były zmiany w mikrostrukturze, tj. pojawienie się martenzytu w tych strefach. Pod strefą wpływu ciepła twardość pokrywała się z twardością strefy dyfuzyjnej (wytworzonej podczas azotowania), łagodnie zmniejszając się w kierunku rdzenia, w którym twardość osiągała wartości charakterystyczne dla ulepszonej cieplnie stali 42CrMo4.

Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych otrzymanych po azotowaniu zgodnie z wariantem Ib pokazano na rysunku 6.34 [84]. Na rysunkach 6.34a i 6.34b porównano wpływ szybkości skanowania wiązką (odpowiednio: $2,88$ i $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Moc wiązki laserowej $0,26 \text{ kW}$ skutkowało wytworzeniem tylko częściowo przetopionej strefy związków. Otrzymane profile mikrotwardości wskazywały na nieznacznie zwiększoną twardość w porównaniu do twardości warstwy azotowanej. Główną tego przyczyną była

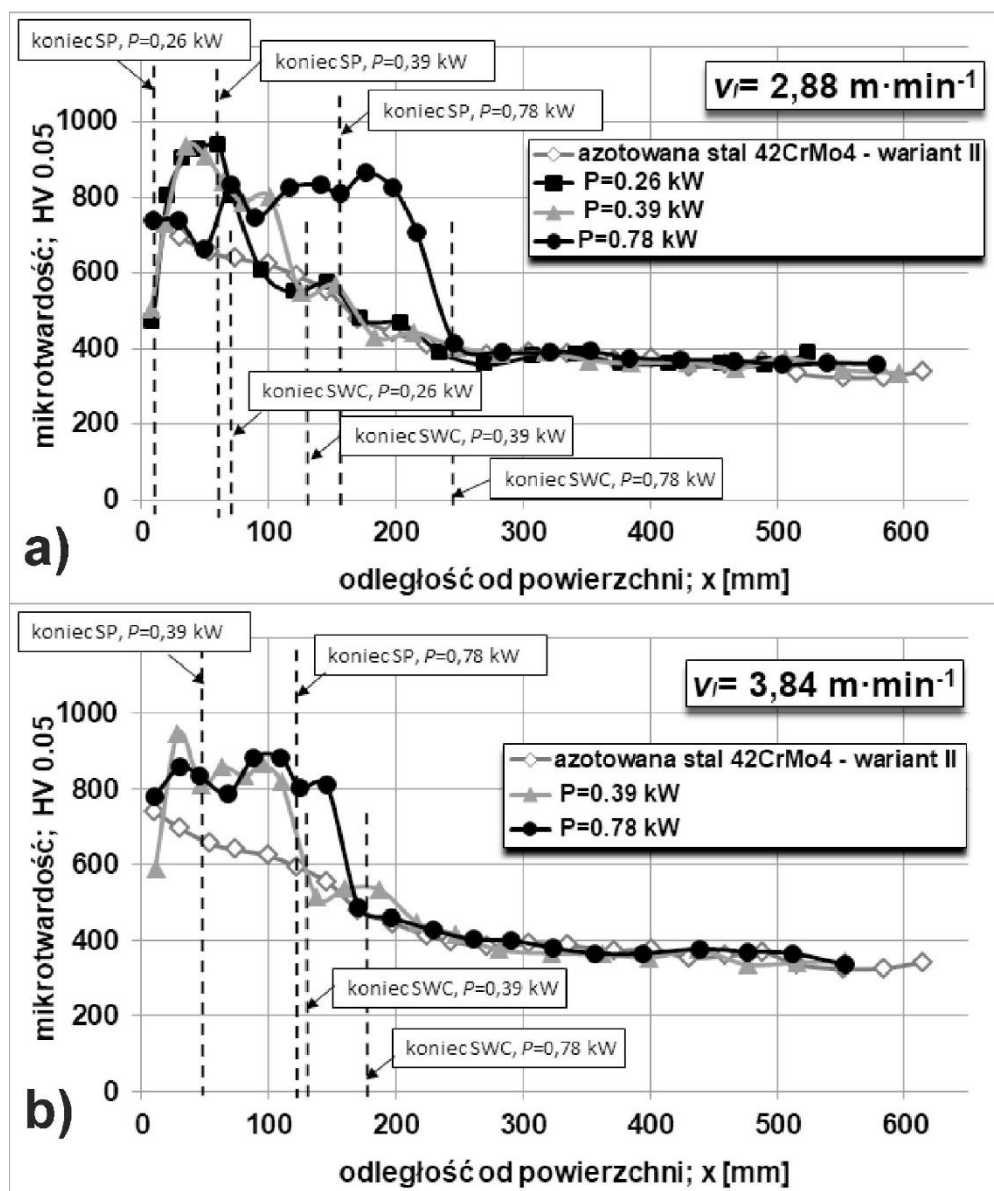
stosunkowo cienka strefa wpływu ciepła pod strefą związków. Mikrotwierdść częściowo przetopionej strefy związków była porównywalna z tą zmierzoną bezpośrednio po azotowaniu, osiągając 723 HV i 833 HV przy szybkości skanowania odpowiednio: 2,88 i 3,84 m·min⁻¹ (Rys. 6.34a i 6.34b). W strefie wpływu ciepła (SWC) twardość była ok. 40-50 HV większa, niż zmierzona w strefie dyfuzyjnej bezpośrednio po azotowaniu.



Rys. 6.34. Profile mikrotwierdości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant Ib) próbkach w kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [84]; moc wiązki laserowej $P=0,26-0,78$ kW; szybkość skanowania $v_l=2,88$ m·min⁻¹ (a) lub $v_l=3,84$ m·min⁻¹ (b)

Moc wiązki laserowej większa od 0,26 kW powodowała całkowite przetopienie strefy związków i rozkład azotków żelaza. Podczas przetapiania, azot częściowo rozpuszczał się

w austenicie, zwiększając hartowność materiału. To powodowało znaczne zwiększenie twardości strefy przetopionej (SP), nawet do 975 HV. Jednocześnie, zmniejszoną twardość SP obserwowano przy powierzchni w przypadku stosowania mocy wiązki 0,78 kW. Mogło to być spowodowane częściowym odparowaniem azotu, co skutkowało pojawieniem się pewnej ilości porów w tej strefie.



Rys. 6.35. Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant II) próbkach w kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [84]; moc wiązki laserowej $P=0,26-0,78$ kW; szybkość skanowania $v_l=2,88$ $m \cdot min^{-1}$ (a) lub $v_l=3,84$ $m \cdot min^{-1}$ (b)

Warto zauważyć, że głębokości SP i SWC otrzymane na próbkach o kształcie pierścienia przy szybkości skanowania $2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ (Rys. 6.34a) były mniejsze, niż te, które charakteryzowały warstwę hybrydową wytworzoną przy pomocy pojedynczych ścieżek laserowych na próbkach walcowych przy tej samej mocy wiązki (Rys. 6.33). Przyczyną takiego stanu rzeczy mogło być to, że próbki walcowe miały mniejszą średnicę, a zatem pojedyncze ścieżki laserowe wytwarzano na powierzchni o większej krzywiznie, co mogło powodować bardziej intensywny efekt oddziaływania promieniowania laserowego na materiał podczas obróbki laserowej.

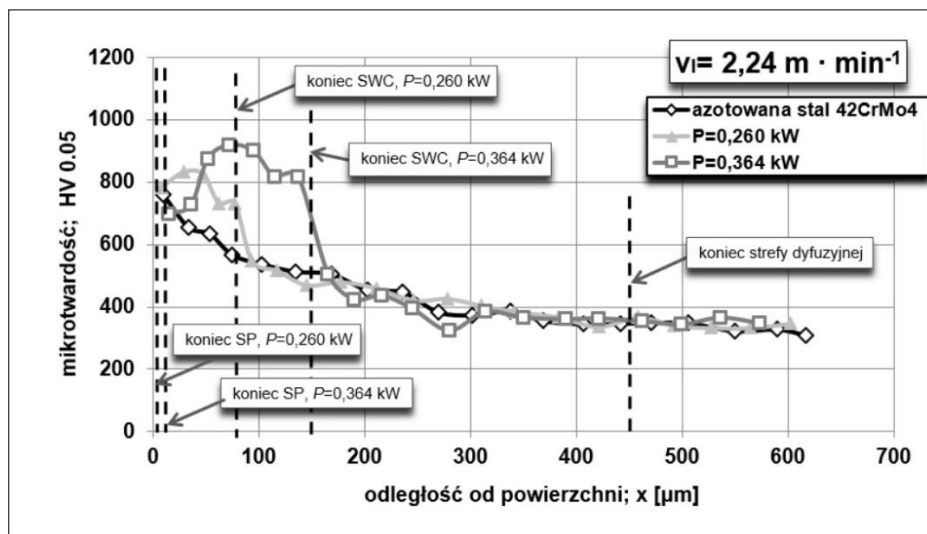
Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych otrzymanych po azotowaniu zgodnie z wariantem II pokazano na rysunku 6.35 [84]. Na rysunkach 6.35a i 6.35b porównano wpływ szybkości skanowania wiązką (odpowiednio: $2,88$ i $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). W tym przypadku, wszystkie stosowane wartości mocy wiązki laserowej powodowały przetopienie strefy związków, głównie z uwagi na stosunkowo małą jej grubość otrzymaną po azotowaniu ($8,28 \mu\text{m}$). Jednocześnie, strefa związków o mniejszej grubości skutkowała nieco większą głębokością strefy utwardzonej, tzn. głębokości SP i SWC były zazwyczaj większe w porównaniu do zmierzonych w przypadku wariantu Ib azotowania gazowego (Rys. 6.34). Większa głębokość strefy przetopionej, jak również cieńsza strefa związków, powodowała, że maksymalna twardość tej strefy była nieznacznie mniejsza (945 HV) w porównaniu do twardości strefy przetopionej zmierzonej po laserowej modyfikacji warstwy azotowanej według wariantu Ib [84].

Bardziej szczegółową analizę profili mikrotwardości po obróbce hybrydowej próbek o kształcie pierścienia przeprowadzono w pracy [81]. W tym przypadku, wskutek istotnych rozbieżności między założoną (nastawioną) mocą wiązki laserowej a tą rejestrowaną przez urządzenie podczas obróbki laserowej, pod uwagę wzięto średnią moc rejestrowaną, czyli mierzoną (patrz tablica 5.4). Stosowano zatem moc wiązki w zakresie $0,234$ - $0,624 \text{ kW}$ przy trzech szybkościach skanowania ($2,24$, $2,88$ i $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$). Profile mikrotwardości wzdłuż osi wytworzonych po azotowaniu gazowym (wariant Ib) pojedynczych ścieżek laserowych przedstawiono na rysunkach 6.36, 6.37 i 6.38, odpowiednio dla każdej ze stosowanych szybkości skanowania. Pomiary wykonywano również prostopadle do obrabianej powierzchni i porównano z profilem mikrotwardości po regulowanym azotowaniu gazowym. Maksymalna twardość azotowanej gazowo stali 42CrMo4 została zmierzona w strefie związków

(759,4 HV). Następnie obserwowano stopniowy spadek mikrotwardości wraz ze zwiększaniem się odległości od powierzchni. W strefie dyfuzyjnej mikrotwardość spadała od 654,8 HV (tuż pod strefą związków) do 346,8 HV na końcu strefy dyfuzyjnej. Koniec strefy dyfuzyjnej, przyjęty jako głębokość, przy której twardość osiągała wartości charakterystyczne dla podłoża, odpowiadał ok. 450 μm . Ulepszony cieplnie materiał podłoża miał twardość ok. 320-340 HV. W konsekwencji różnych stosowanych parametrów obróbki laserowej (szybkość skanowania i moc wiązki laserowej), LOC przeprowadzono z całkowitym przetopieniem strefy związków, z częściowym przetopieniem strefy związków lub bez przetopienia tej strefy. Rozkład temperatury podczas LOC wpływał na otrzymywaną mikrostrukturę. To skutkowało różnymi profilami mikrotwardości wzdłuż osi ścieżek laserowych. Generalnie, zmiany mikrostruktury, a zwłaszcza pojawienie się martenzytu azotowego w SP i SWC, skutkowały zwiększoną mikrotwardością.

Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych, wytworzonych na azotowanej gazowo stali 42CrMo4 przy szybkości skanowania $v=2,24 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ i dwóch zastosowanych wartościach mocy wiązki laserowej 0,260 i 0,364 kW, przedstawiono na rysunku 6.36 [81]. Zastosowanie mocy wiązki $P=0,260 \text{ kW}$ skutkowało wytworzeniem bardzo cienkiej, częściowo przetopionej strefy związków i strefy wpływu ciepła. Trudno było zmierzyć mikrotwardość strefy częściowo przetopionej ze względu na jej małą grubość. Niemniej była ona porównywalna z twardością strefy związków bezpośrednio po azotowaniu. Mikrotwardość SWC wahała się od 732,6 do 833 HV i była znacząco zwiększona w porównaniu z tym samym obszarem strefy dyfuzyjnej w warstwie wyłącznie azotowanej gazowo. Utwardzenie tej strefy następowało w efekcie przemiany martenzytycznej. Poniżej strefy wpływu ciepła profil mikrotwardości przebiegał tak, jak dla pozostałej części strefy dyfuzyjnej, która nie została poddana LOC. Moc wiązki laserowej 0,364 kW skutkowała wytworzeniem wyraźnie widocznej SP (całkowicie przetopionej strefy związków) i SWC. Mikrotwardość strefy przetopionej (SP) była równa 698 HV i zarazem nieco mniejsza, niż mikrotwardość strefy azotków żelaza przed LOC. Strefa wpływu ciepła (SWC) charakteryzowała się mikrotwardością w zakresie 726,1-916 HV. Jej maksymalna wartość przekraczała mikrotwardość osiąganą zwykle po typowym hartowaniu stali 42CrMo4 (ok. 700-750 HV). Wynikało to ze zwiększonej hartowności na skutek powstania austenitu wzbogaconego w azot przed przemianą martenzytyczną. Stąd też przesycony węglem

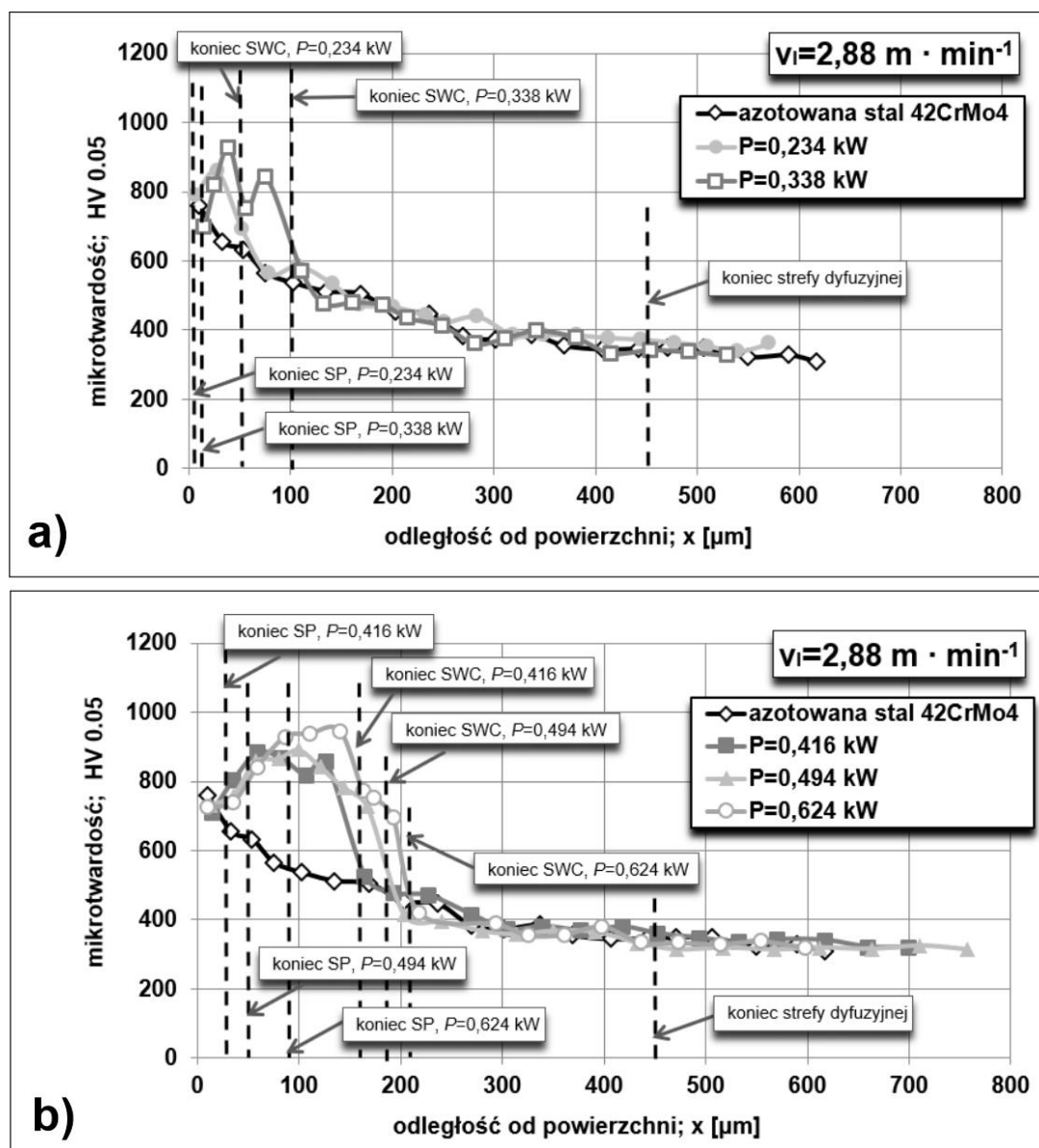
martenzyt dodatkowo zawierał azot. Poza tym w strefie wpływu ciepła mogła pozostawać pewna ilość azotków γ' , co również mogło powodować zwiększenie twardości. Mikrotwardość SP była mniejsza w porównaniu z SWC ze względu na obecność gruboiglastego martenzytu azotowego. Natomiast w SWC występował drobnoiglasty martenzyt.



Rys. 6.36. Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant Ib) próbkach w kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [81]; szybkość skanowania $v_l = 2,24 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P = 0,260 \text{ kW}$ i $P = 0,364 \text{ kW}$

Pięć profili mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych pokazano na rysunku 6.37, na którym wpływ rozkładu temperatury na twardość przedstawiono po LOC z zastosowaniem szybkości skanowania $v_l = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Moc wiązki laserowej mieściła się w zakresie od 0,234 do 0,624 kW. Dwie pierwsze wartości P (0,234 i 0,338 kW) powodowały wytworzenie częściowo przetopionej strefy związków (przy mocy 0,234 kW) lub strefy przetopionej (przy mocy 0,338 kW) oraz strefy wpływu ciepła (Rys. 6.37a). Mikrotwardość stosunkowo cienkiej SP wynosiła odpowiednio 787 HV i 698 HV. Mikrotwardość stosunkowo cienkiej strefy wpływu ciepła, wytworzonej przy mniejszej mocy wiązki laserowej ($P = 0,234 \text{ kW}$), wahała się od 689,1 do 857,2 HV. Natomiast LOC przy zastosowaniu większej mocy wiązki ($P = 0,338 \text{ kW}$) skutkowałą większą głębokością SWC i osiągniętą jej mikrotwardością w zakresie 752,5-927,2 HV. Podobnie jak poprzednio, stosunkowo duża mikrotwardość SWC spowodowana była obecnością drobnoiglastego martenzytu azotowego oraz zwiększoną

hartownością z powodu azotu rozpuszczonego w austenicie podczas grzania. Przyczyną mniejszej mikrotwardości strefy przetopionej mogła być obecność gruboiglastego martenzytu azotowego.

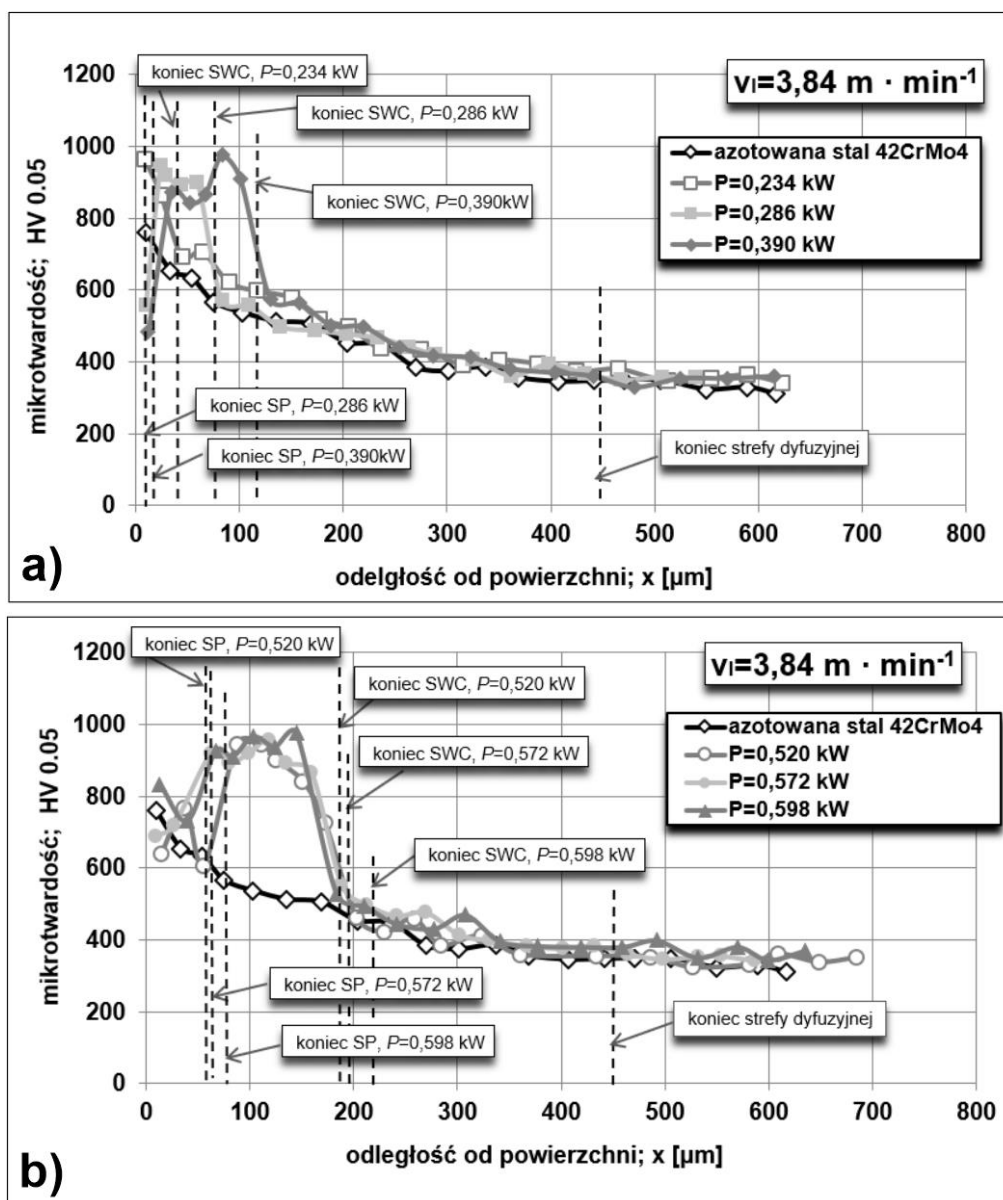


Rys. 6.37. Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant Ib) próbkach w kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [81]; szybkość skanowania $v_l = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P = 0,234\text{-}0,338 \text{ kW}$ (a) lub $P = 0,416\text{-}0,624 \text{ kW}$ (b)

Pozostałe profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytworzonych przy szybkości skanowania $2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ przedstawiono na rysunku 6.37b. Moc wiązki laserowej mieściła się w zakresie 0,416-0,624 kW. W każdym z tych przypadków w mikrostrukturze wyraźnie widoczna była całkowicie przetopiona strefa związków (SP), a także strefa wpływu ciepła (SWC). Głębokości SP i SWC zwiększały się wraz ze wzrostem mocy wiązki laserowej. Podobnie jak poprzednio, mikrotwardość strefy przetopionej była nieco mniejsza w porównaniu ze strefą wpływu ciepła. Wartości zmierzone w SP po LOC z zastosowaniem wiązki laserowej o mocy 0,416 kW, 0,494 kW i 0,624 kW, kształtowały się odpowiednio: 710 HV, 732,6-758 HV oraz 726,1-841 HV. Natomiast mikrotwardość SWC osiągała wartości w zakresie: 802,3-882,5 HV, 726,1-891,2 HV i 695-936,5 HV przy mocy wiązki odpowiednio: 0,416 kW, 0,494 kW i 0,624 kW.

Na rysunku 6.38 pokazano profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych, wytworzonych na azotowanej gazowo stali 42CrMo4 przy szybkości skanowania $v_f=3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ i mocy wiązki laserowej w zakresie 0,234-0,598 kW. Moc wiązki $P=0,234 \text{ kW}$ spowodowała wytworzenie ścieżki laserowej bez widocznych oznak przetopienia strefy związków. Mikrostruktura składała się z laserowo zmodyfikowanej strefy związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ i strefy wpływu ciepła. Rysunek 6.38a pokazuje mikrotwardość mierzona wzdłuż osi tej ścieżki laserowej. Mikrotwardość strefy związków (azotków żelaza) wynosiła 965,4 HV i była większa od wartości uzyskanej bezpośrednio po azotowaniu gazowym (759,4 HV). Mogło to wynikać z korzystnego wpływu LOC bez przetopienia na mikrostrukturę strefy związków. Jak już wspomniano wcześniej, zewnętrzna strefa azotków ϵ wydawała się być mniej porowata i bardziej zwarta wskutek takiej laserowej modyfikacji. Większa twardość strefy związków po LOC mogła potwierdzać taki wniosek. Mikrotwardość SWC mieściła się w zakresie od 695 do 865,6 HV i była znacznie zwiększona w porównaniu z tym samym obszarem strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej gazowo. Nieznacznie większą mikrotwardość obserwowano również pod strefą wpływu ciepła do głębokości ok. 90 μm . Mogło to wskazywać, że rzeczywista głębokość strefy wpływu ciepła była większa. Moc wiązki laserowej 0,286 kW spowodowała wytworzenie częściowo przetopionej strefy związków oraz strefy wpływu ciepła. W tym przypadku mikrotwardość SP (557,2 HV) była mniejsza niż twardość strefy związków bezpośrednio po azotowaniu

gazowym (Rys. 6.38a). Natomiast mikrotwardość SWC była wyjątkowo duża, osiągając wartości w zakresie 891,2-946 HV.



Rys. 6.38. Profile mikrotwardości pojedynczych ścieżek laserowych wytwarzanych na azotowanych gazowo (wariant Ib) próbkach w kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [81]; szybkość skanowania $v_l = 3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P = 0,234\text{-}0,390 \text{ kW}$ (a) lub $P = 0,520\text{-}0,598 \text{ kW}$ (b)

Ostatni profil mikrotwardości, pokazany na rysunku 6.38a, otrzymano po LOC z zastosowaniem mocy wiązki $P = 0,390 \text{ kW}$. W tym przypadku w mikrostrukturze zidentyfikowano całkowicie przetopioną strefę związków i bardziej obszerną strefę wpływu

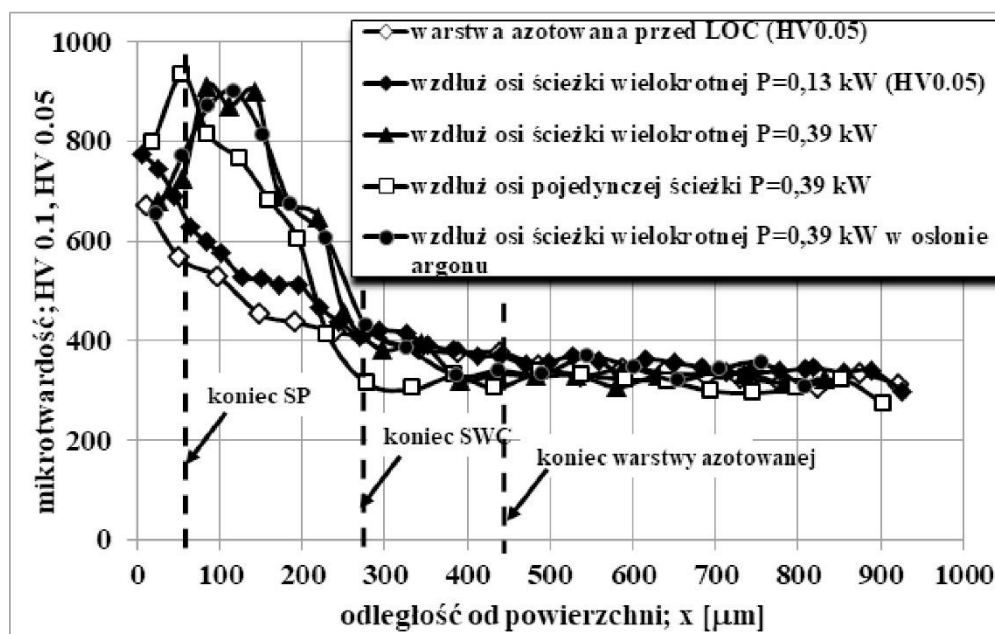
ciepła. Jednocześnie zmierzono stosunkowo małą mikrotwardość SP (483,4 HV). SWC charakteryzowała się dużą mikrotwardością w zakresie od 841 do 975,4 HV. Stosunkowo cienka strefa przetopiona (SP), słabo związana ze strefą wpływu ciepła (SWC), jak również mniejsza szybkość chłodzenia mogły być przyczyną zmniejszonej twardości SP.

Rysunek 6.38b przedstawia profile mikrotwardości w funkcji odległości od powierzchni otrzymane po LOC przy szybkości skanowania $3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ i kolejnych wartościach mocy wiązki laserowej: $P=0,520 \text{ kW}$, $P=0,572 \text{ kW}$ i $P=0,598 \text{ kW}$. We wszystkich tych przypadkach w mikrostrukturze zaobserwowano całkowicie przetopioną strefę związków oraz stosunkowo głębokie strefy wpływu ciepła. Zastosowanie $P=0,520 \text{ kW}$ skutkowało mikrotwardością SP w zakresie 607,9-766,3 HV, co było porównywalne z mikrotwardością strefy związków zmierzoną bezpośrednio po azotowaniu gazowym. Podobnie, jak w poprzednich przypadkach, SWC była bardziej twarda ze względu na obecność drobnoiglastego martenzytu azotowego z wydzieleniami azotków γ' . Mikrotwardość SWC mieściła się w przedziale od 726,1 do 946 HV i była istotnie zwiększona w porównaniu z tym samym obszarem strefy dyfuzyjnej po azotowaniu gazowym. Po LOC z zastosowaniem wiązki laserowej o mocy 0,572 kW zmierzona mikrotwardość SP i SWC wahała się odpowiednio od 689,1 do 719,8 HV oraz od 865,6 do 955,7 HV. Ścieżka laserowa wytworzona przy $P=0,598 \text{ kW}$ charakteryzowała się stosunkowo dużą mikrotwardością SP (732,6-833 HV) i jeszcze większą mikrotwardością SWC (908,9-975,4 HV). Jednakże, zakres mikrotwardości otrzymany w SP i SWC może być do pewnego stopnia przypadkowy. Na zmierzone wartości w istotny sposób wpływał wybór miejsca pomiaru.

6.4.2 WARSTWA AZOTOWANA MODYFIKOWANA PRZY POMOCY WIELOKROTNYCH ŚCIEŻEK LASEROWYCH

Profile mikrotwardości ścieżek wielokrotnych wytworzonych po linii śrubowej na azotowanych gazowo (wariant Ia) próbkach walcowych pokazano na rysunku 6.39 [79]. Stosowano stałą szybkość skanowania $v_f=2,02 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ i dwie wartości mocy wiązki: $P=0,13 \text{ kW}$ i $P=0,39 \text{ kW}$, dla których stopień zachodzenia ścieżek wynosił odpowiednio: 72% i 86%. Otrzymane wyniki porównano z mikrotwardością warstwy azotowanej gazowo przed procesem laserowej obróbki cieplnej (LOC), a także z pojedynczą ścieżką laserową wytworzoną przy mocy wiązki laserowej 0,39 kW. Wielokrotne ścieżki laserowe,

wytworzone w wyniku przetopienia strefy związków przy mocy wiązki laserowej 0,39 kW, charakteryzowały się podobnymi profilami mikrotwardości, niezależnie od tego, czy stosowano gaz osłonowy (argon), czy też obróbkę przeprowadzono bez tej osłony. Jednocześnie głębokość strefy utwardzonej (SP i SWC) była większa w porównaniu z pojedynczą ścieżką laserową wytworzoną przy tej samej mocy wiązki laserowej (0,39 kW). Spowodowane to było mniejszą szybkością skanowania ($v_f=2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) stosowaną przy wytwarzaniu ścieżek wielokrotnych, czemu towarzyszył dłuższy czas ekspozycji promieniowania laserowego. Twardość SP (655-800 HV) była mniejsza w porównaniu z wartościami zmierzonymi w SWC (810-910 HV) bezpośrednio pod strefą przetopioną. Prawdopodobnie było to spowodowane stosunkowo małą szybkością chłodzenia przy powierzchni podczas wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych, które zachodziły na siebie. Następnie, obniżająca się podczas LOC temperatura na większych głębokościach skutkowała zmianami mikrostruktury, a zwłaszcza zmniejszeniem udziału martenzytu w SWC. Taka sytuacja powodowała, że twardość stopniowo malała do wartości typowych dla ulepszonego cieplnie materiału podłoża.

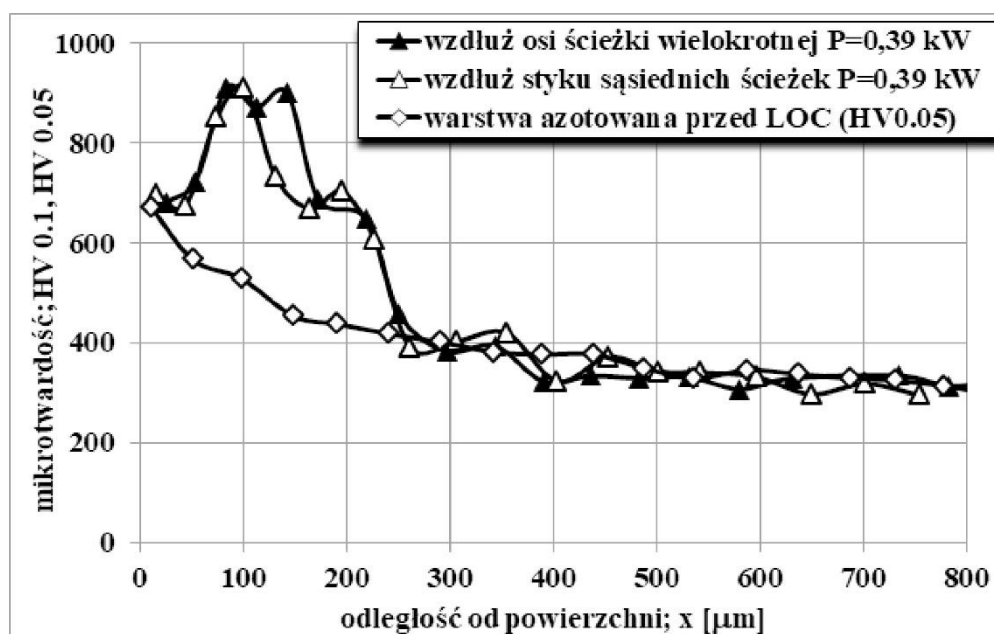


Rys. 6.39. Profile mikrotwardości wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych gazowo (wariant Ia) próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej oraz pojedynczej ścieżki laserowej [79]; szybkość skanowania $v_f= 2,02 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P=0,13 \text{ kW}$ lub $P=0,39 \text{ kW}$

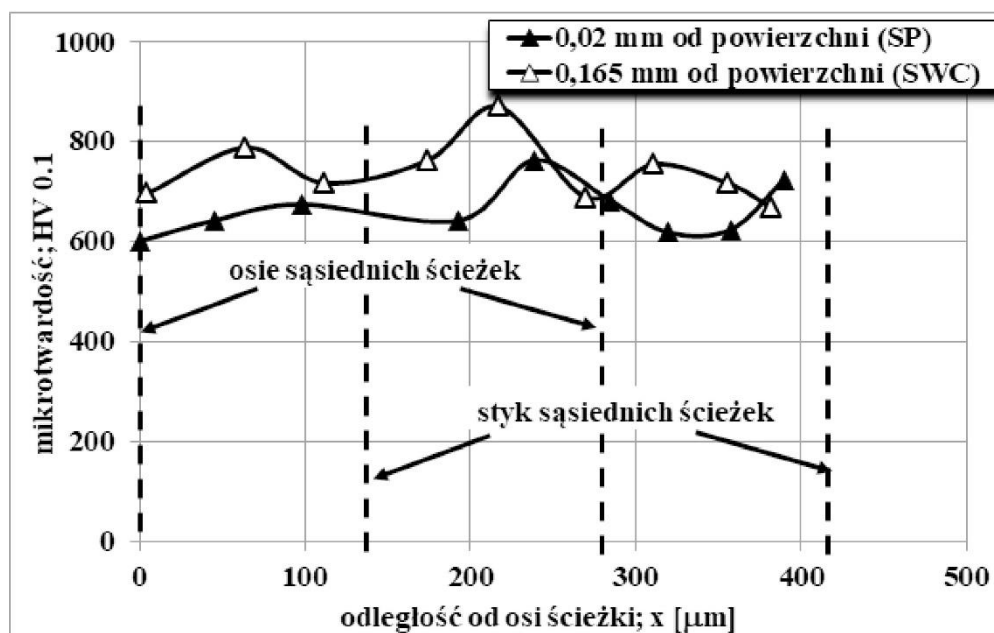
Mikrotwardość cienkiej warstwy utlenionej, pojawiającej się po obróbce laserowej z przetopieniem bez gazu osłonowego, nie została zmierzona z uwagi na jej niewielką grubość. Nawet przy zmniejszonym obciążeniu (50 G, czyli ok. 0,49 N) trudno było ją zmierzyć. Na rysunku 6.39 zaznaczono orientacyjny koniec SP i koniec SWC dla wielokrotnych ścieżek wytwarzanych przy mocy wiązki 0,39 kW oraz orientacyjny koniec strefy dyfuzyjnej, czyli warstwy azotowanej.

Bardzo interesujące wyniki uzyskano dla wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych przy mocy wiązki $P=0,13$ kW bez widocznych oznak przetopienia strefy wiązków (Rys. 6.39). Podobnie, jak w przypadku warstwy azotowanej, pomiary wykonano pod obciążeniem 50 G (0,49 N), żeby dokładniej zmierzyć twardość strefy wiązków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$. Strefa wiązków charakteryzowała się większą twardością (770 HV) w porównaniu do warstwy azotowanej przed procesem laserowej obróbki cieplnej (670 HV). Mogło to wynikać z mniej porowatej i bardziej zwartej strefy wiązków obserwowanej po LOC bez przetopienia. Twardość pod tą strefą wiązków również zwiększyła się w porównaniu z warstwą azotowaną gazowo. Ten wzrost twardości wynosił około 70-100 HV i potwierdził obecność strefy wpływu ciepła (SWC) pod strefą wiązków (azotków żelaza). Względnie mała twardość SWC (w porównaniu ze strefą wpływu ciepła otrzymywaną po przetopieniu) mogła wynikać z niekompletnej austenitizacji. Prawdopodobnie temperatura w tym obszarze podczas LOC nie przekroczyła temperatury trwałości jednorodnego austenitu. W konsekwencji w SWC obserwowano zmniejszony udział martenzytu. Taką sytuację obserwowano również przy końcu SWC po wytworzeniu ścieżek wielokrotnych z przetopieniem.

W przypadku wytwarzania ścieżek wielokrotnych z przetopieniem przy zastosowaniu mocy wiązki 0,39 kW i laserowej modyfikacji przeprowadzonej bez gazu osłonowego porównano profile mikrotwardości otrzymane wzdłuż osi ścieżki oraz wzdłuż styku sąsiednich ścieżek (Rys. 6.40). Okazało się, że dzięki zastosowaniu stosunkowo dużego stopnia zachodzenia ścieżek ($O=86\%$) otrzymane profile mikrotwardości niewiele się różnią. Nie obserwowano zatem typowego dla obróbki laserowej efektu istotnego zmniejszenia grubości strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła na styku sąsiednich ścieżek. Głębokości SP i SWC na styku ścieżek były tylko nieznacznie mniejsze w porównaniu z tymi, które obserwowano w osi ścieżek.



Rys. 6.40. Profile mikrotwardości wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych gazowo (wariant Ia) próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 wzdłuż osi ścieżki i wzdłuż styku ścieżek w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej; szybkość skanowania $v_l=2,02\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P=0,39\text{ kW}$; stopień zachodzenia ścieżek $O=86\%$

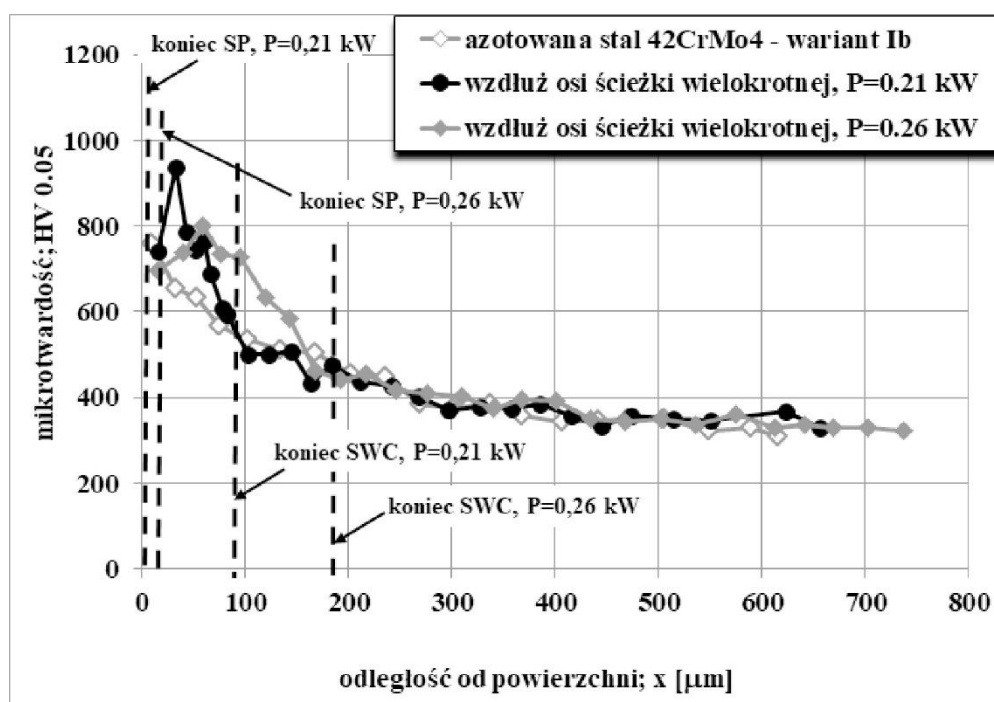


Rys. 6.41. Profile mikrotwardości wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych gazowo (wariant Ia) próbkach walcowych ze stali 42CrMo4 zmierzone równoległe do powierzchni w różnych od niej odległościach; szybkość skanowania $v_l=2,02\text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P=0,39\text{ kW}$; stopień zachodzenia ścieżek $O=86\%$

Z kolei na rysunku 6.41 pokazano profile mikrotwardości zmierzone równolegle do powierzchni w funkcji odległości od wybranej osi ścieżki w dwóch odległościach od powierzchni: 0,02 mm (a więc w strefie przetopionej) oraz 0,165 mm (czyli w strefie wpływu ciepła). Otrzymane profile wskazują na niewielkie wahania twardości w wybranych odległościach od powierzchni, co świadczy o dość jednorodnej mikrostrukturze SP i SWC.

Wielokrotne ścieżki laserowe wytwarzano także z zastosowaniem gazu osłonowego (argonu) na próbkach o kształcie pierścienia azotowanych zgodnie z wariantem Ib [86]. Stosowano szybkość skanowania $v_f=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, stopień zachodzenia ścieżek $O=86\%$ oraz moc wiązki $P=0,21 \text{ kW}$ i $P=0,26 \text{ kW}$. Mniejsza moc wiązki (0,21 kW) skutkowałą częściowym przetopieniem strefy związków (azotków żelaza), a większa moc wiązki (0,26 kW) powodowała co prawda jej całkowite przetopienie, ale bez przetopienia strefy dyfuzyjnej. Otrzymane profile mikrotwardości przedstawiono na rysunku 6.42. Wyniki porównano z twardością warstwy azotowanej gazowo. Wielokrotne ścieżki wytworzone po linii śrubowej z częściowym przetopieniem strefy związków przy mocy wiązki laserowej 0,21 kW i całkowitym przetopieniem strefy związków przy mocy wiązki 0,26 kW charakteryzowały się większą twardością w porównaniu z warstwą azotowaną gazowo. Ulepszona cieplnie i azotowana gazowo stal 42CrMo4 osiągnęła twardość 760 HV tuż przy powierzchni (w strefie związków). Następnie jej twardość stopniowo spadała w strefie dyfuzyjnej do około 350 HV w ulepszonym cieplnie podłożu. Największą twardość otrzymano po wytworzeniu ścieżek wielokrotnych wiązką o mocy 0,21 kW. Tuż przy powierzchni twardość nieznacznie spadła do 725 HV w częściowo przetopionej strefie związków, a maksymalna jej wartość w SWC przekraczała 900 HV. Następnie twardość stopniowo spadała do około 590 HV przy końcu SWC i do 330-350 HV w ulepszonym cieplnie podłożu. Zastosowanie większej mocy wiązki laserowej (0,26 kW) spowodowało nieco większe zmniejszenie twardości przy powierzchni (około 695 HV w SP). Jednocześnie zaobserwowano poszerzoną strefę utwardzoną o maksymalnej twardości 800 HV w SWC. Pod koniec SWC twardość zmniejszała się do 580 HV. Następnie profil mikrotwardości był porównywalny z poprzednimi profilami. Prawdopodobnie zmniejszona twardość tuż przy powierzchni (w SP) była spowodowana stosunkowo małą szybkością chłodzenia w tym obszarze podczas wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych. Zmniejszająca się temperatura na większych głębokościach SWC podczas LOC skutkowałą zmianami

mikrostruktury, w szczególności zmniejszeniem zawartości martenzytu w SWC. Dlatego też, twardość SWC zmniejszała się w funkcji odległości od powierzchni. Na rysunku 6.42 zaznaczono zasięg strefy przetopionej (SP) i strefy wpływu ciepła przy dwóch różnych wartościach mocy wiązki laserowej.



Rys. 6.42. Profile mikrotwardości wielokrotnych ścieżek laserowych wytworzonych na azotowanych gazowo (wariant Ib) próbkach o kształcie pierścienia ze stali 42CrMo4 w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej [86]; szybkość skanowania $v_t = 2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$; moc wiązki laserowej $P = 0,21 \text{ kW}$ lub $P = 0,26 \text{ kW}$

6.5 WŁAŚCIWOŚCI NANOMECHANICZNE WYTWORZONYCH WARSTW

Testy nanoindentacji dostarczyły danych o właściwościach mechanicznych wytworzonych warstw powierzchniowych poprzez wgniatanie wgłębniaka w skali nanometrycznej przy bardzo małym obciążeniu. Głównym celem tej części badań było określenie twardości i modułu sprężystości azotków żelaza, występujących w strefie związków, a także strefy dyfuzyjnej warstwy azotowanej oraz strefy wpływu ciepła i strefy przetopionej w warstwach azotowanych poddanych LOC. Pomiary wykonano zarówno na próbkach walcowych [80], jak i próbkach o kształcie pierścienia [81].

Odształcenie plastyczne powodowało, że po teście nanoindentacji na powierzchni badanego materiału pozostawało wgniecenie. Wielkość tego pozostającego wgniecenia, wpływającego na odwzorowaną powierzchnię styku, była zbyt mała, aby dokładnie zmierzyć ją za pomocą mikroskopu optycznego, jaki zwykle stosowano podczas konwencjonalnych testów twardości. Podczas testów nanoindentacji średnie ciśnienie na styku, a tym samym twardość, można oszacować pośrednio. Mierzono przemieszczenie wgłębnika, a powierzchnię styku obliczano przy pełnym obciążeniu w oparciu o znaną głębokość penetracji i geometrię wgłębnika. Jeśli średnie ciśnienie na styku zostało określone w warunkach w pełni rozwiniętej strefy odkształceń plastycznych, zwykle definiowano je jako "twardość wgniatania" materiału i oznaczano jako H_{IT} [80].

Wyznaczenie modułu sprężystości wzdłużnej materiału (modułu Younga) było możliwe w wyniku analizy jego początkowej reakcji sprężystej podczas odciążania. Po usunięciu obciążenia wgłębnika materiał próbował odzyskać swój pierwotny kształt. Było to jednak niemożliwe, jeśli nastąpiło odkształcenie plastyczne. Następowo tylko odzyskanie kształtu w pewnym stopniu z powodu relaksacji odkształceń sprężystych w materiale. Moduł sprężystości próbki można było określić na podstawie nachylenia krzywej odciążenia na wykresie krzywej obciążenie-przemieszczenie, analizując początkową część odpowiedzi sprężystej. Moduł mierzony taką metodą był zwykle nazywany "modułem wgniatania" i oznaczany jako E_{IT} . Moduł wgniatania może mieć dokładnie to samo znaczenie, co "moduł Younga" lub "moduł sprężystości wzdłużnej". Jednak zachowanie materiału (np. jego spiętrzanie) często wpływało na wartość modułu wgniatania. Analiza krzywej obciążenie-przemieszczenie nie uwzględniała takiego zachowania. Dlatego porównywanie modułów materiałów, mierzonych różnymi technikami na różnych typach próbek, zwykle wymaga szczególnej ostrożności [80].

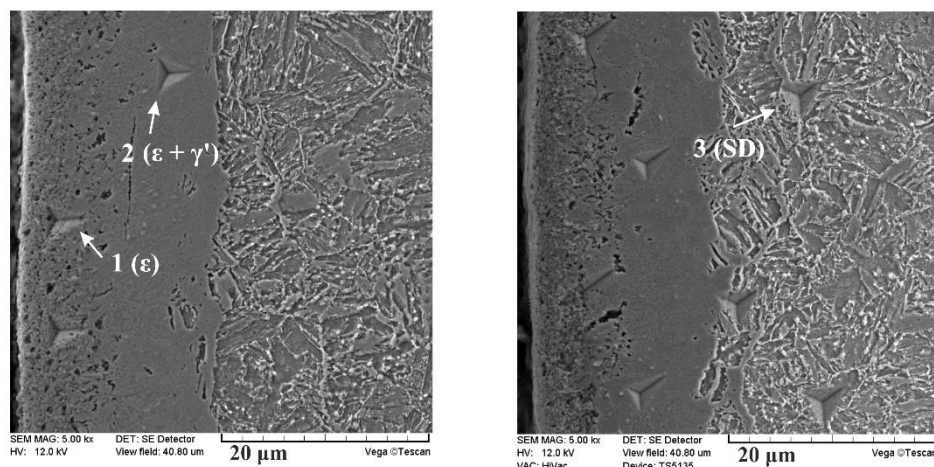
Twardość wgniatania H_{IT} i moduł Younga dla płaskiego stanu odkształceń E^* otrzymywano bezpośrednio z nanoindentera na podstawie otrzymanej krzywej obciążenie-przemieszczenie. Twardość Vickersa HV_{IT} obliczano z równania (5.17). Natomiast moduł wgniatania E_{IT} obliczano na podstawie równania (5.20), biorąc pod uwagę współczynnik Poissona mierzonej strefy. Jak wspomniano w rozdziale 5.4.6, do obliczeń w strefie azotków ε przyjęto współczynnik Poissona $\nu_s=0,3029$, a dla strefy $\varepsilon+\gamma'$ $\nu_s=0,3281$. Dla pozostałych

stref, czyli strefy dyfuzyjnej, strefy przetopionej, strefy wpływu ciepła oraz ulepszonego cieplnie materiału podłoża, przyjęto standardową wartość współczynnika Poissona $\nu_s=0,3$.

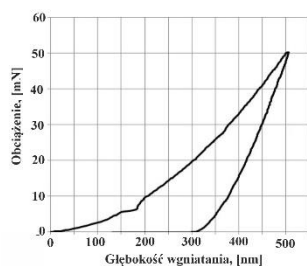
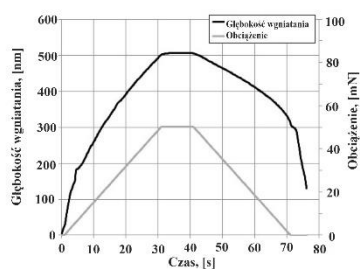
W przypadku próbek walcowych pomiary wykonano na warstwie azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ia oraz tej samej warstwie laserowo modyfikowanej przy pomocy ścieżek wielokrotnych w ten sposób, że otrzymano warstwę hybrydową bez przetopienia strefy związków [80]. Parametry laserowej obróbki cieplnej były następujące: moc wiązki $P=0,13$ kW, szybkość skanowania $v_f=2,02$ m·min⁻¹, stopień zachodzenia ścieżek $O=72\%$. Podczas testów rejestrowano obciążenie i głębokość penetracji wgłębnika. Najpierw obciążenie przez 30 s zmieniało się od zera do maksymalnej wartości (50 mN), która była utrzymywana przez 10 s, po czym w ciągu kolejnych 30 s obciążenie malało do zera. Właściwości nanomechaniczne mierzono na trawionych nitalem próbkach, dzięki czemu łatwo było zidentyfikować strefę związków (z azotkami żelaza), strefę dyfuzyjną (SD), jak też pojawiające się po LOC strefy przetopione (SP) i strefy wpływu ciepła (SWC). W przypadku warstwy azotowanej gazowo pod uwagę wzięto trzy strefy: strefę azotków ϵ , strefę azotków $\epsilon+\gamma'$ oraz strefę dyfuzyjną. W przypadku laserowo modyfikowanej bez przetopienia warstwy azotowanej analizowano właściwości nanomechaniczne tych samych stref azotków oraz strefy wpływu ciepła, będącej laserowo zahartowaną strefą dyfuzyjną. W każdej z tych stref przeprowadzono po 15 pomiarów. Ze wszystkich wykonanych pomiarów wybrano sześć odcisków, które pokazano na rysunkach 6.43 i 6.44.

Rysunek 6.43 przedstawia wybrane odciski otrzymane bezpośrednio po azotowaniu gazowym przed LOC [80]. Odciski 1 i 2 zostały wykonane w strefie związków, odpowiednio w strefie azotków ϵ i w strefie azotków $\epsilon+\gamma'$. Odcisk 3 wykonano w odległości ok. 22 μm od powierzchni w strefie dyfuzyjnej, w której występował sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ' . Obrazy SEM odcisków widoczne są w górnej części rysunku 6.43. Zaprezentowano także głębokość wgniatania wgłębnika i obciążenie w funkcji czasu testu oraz obciążenie w funkcji głębokości wgniatania (krzywa obciążenie-przemieszczenie) dla trzech analizowanych odcisków. Na rysunku 6.43 pokazano też wykresy głębokości wgniatania i obciążenia w funkcji czasu testu oraz krzywe obciążenie-przemieszczenie, czyli obciążenie w funkcji głębokości wgniatania dla tych trzech odcisków.

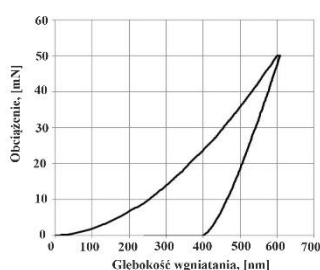
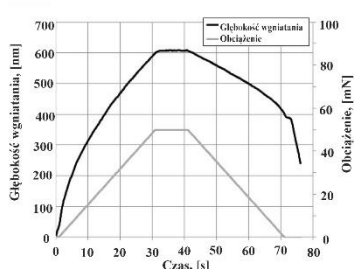
Azotowana gazowo stal 42CrMo4



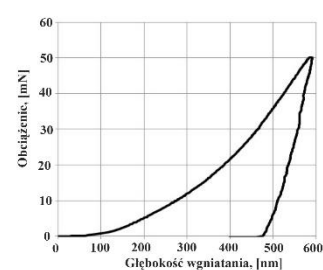
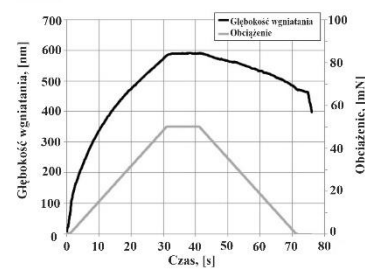
Odcisk 1- (ϵ -Fe₂₋₃N)



Odcisk 2- (ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N)



Odcisk 3 - strefa dyfuzyjna (SD)

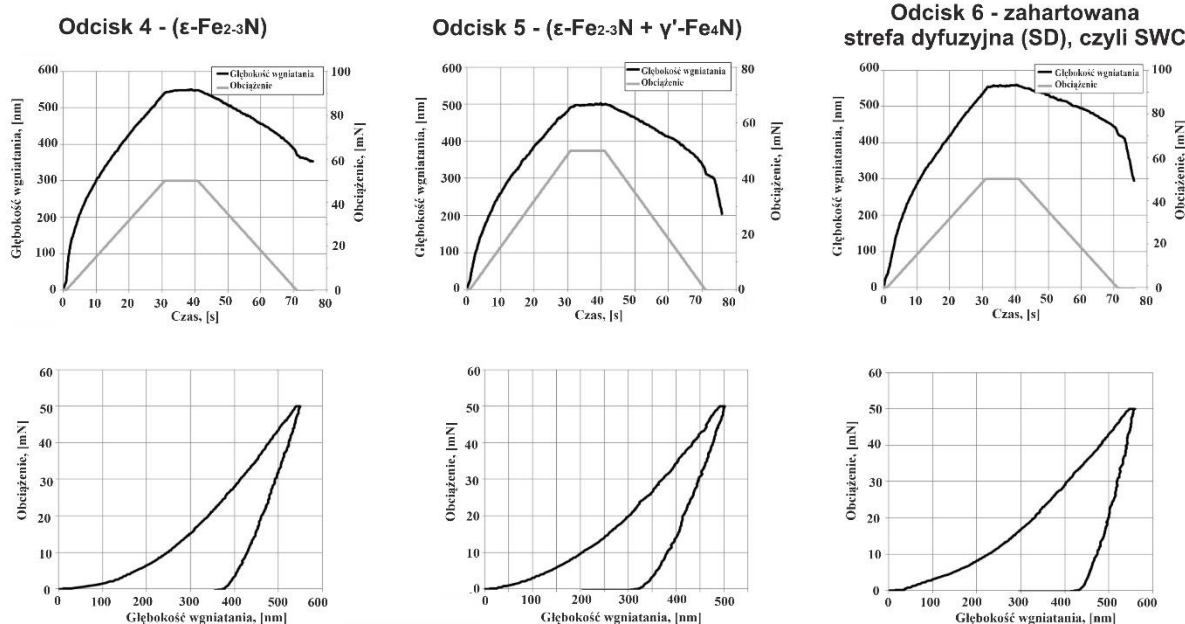
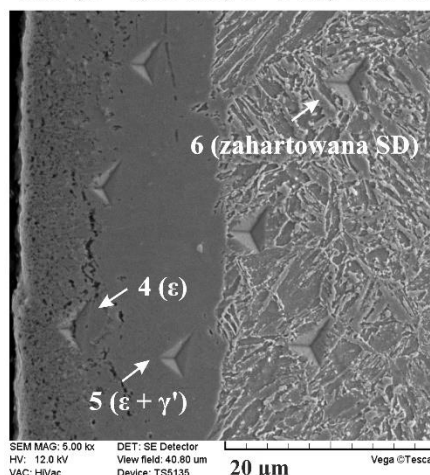


Rys. 6.43. Obrazy SEM i wyniki otrzymane dla odcisków 1, 2 i 3: w strefie azotków żelaza ϵ -Fe₂₋₃N (1), w mieszaninie azotków żelaza ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N (2) i poniżej strefy związków w strefie dyfuzyjnej (3) azotowanej zgodnie z wariantem Ia stali 42CrMo4 [80]

Obrazy SEM odcisków, wykonanych po azotowaniu gazowym wg wariantu Ia i laserowej modyfikacji bez przetopienia strefy związków pokazano na rysunku 6.44 [80]. Odciski 4 i 5 wykonano odpowiednio w strefie azotków ϵ i w strefie $\epsilon + \gamma'$. Pomiary przeprowadzono także w strefie wpływu ciepła, czyli zahartowanej laserowo części strefy dyfuzyjnej, tuż pod strefą związków. W strefie tej, a więc także w miejscu pomiarowym oznaczonym jako 6 (30 μ m od powierzchni), występował martenzyt azotowy z wydzieleniami azotków γ' . Zachowanie

sprężysto-plastyczne badanych faz zostało potwierdzone przez wszystkie uzyskane krzywe wgniatania (krzywe obciążenie-przemieszczenie).

Azotowana gazowo stal 42CrMo4 po LOC bez przetopienia
 $v_i=2,88 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, $P=0,13 \text{ kW}$, $O=72\%$, ścieżki wielokrotne



Rys. 6.44. Obrazy SEM i wyniki otrzymane dla odcisków 4, 5 i 6: w strefie azotków żelaza ϵ -Fe_{2.3}N (1), w mieszaninie azotków żelaza ϵ -Fe_{2.3}N + γ' -Fe₄N (2) i poniżej strefy związków w zahartowanej strefie dyfuzyjnej, czyli SWC (3) azotowanej zgodnie z wariantem Ia stali 42CrMo4 poddanej LOC bez przetopienia [80]

Bezpośrednio z krzywych obciążenie-przemieszczenie wyznaczono twardość wgniatania H_{IT} i moduł Younga dla płaskiego stanu odkształceń E^* . Twardość Vickersa HV_{IT} obliczono przy pomocy równania (5.17). Natomiast moduł Younga E_{IT} , czyli t.zw. moduł wgniatania,

obliczono na podstawie równania (5.20), biorąc pod uwagę współczynnik Poissona mierzonych faz. Do obliczeń w strefie ϵ przyjęto współczynnik Poissona $\nu_s=0,3029$, a dla strefy $\epsilon + \gamma'$ $\nu_s=0,3281$. Dla pozostałych stref, czyli strefy dyfuzyjnej, przetopionej, wpływu ciepła i dla materiału podłoża przyjęto standardową wartość współczynnika Poissona $\nu_s=0,3$.

Tablica 6.4. Zestawienie wybranych pomiarów nanoindenterem [80]

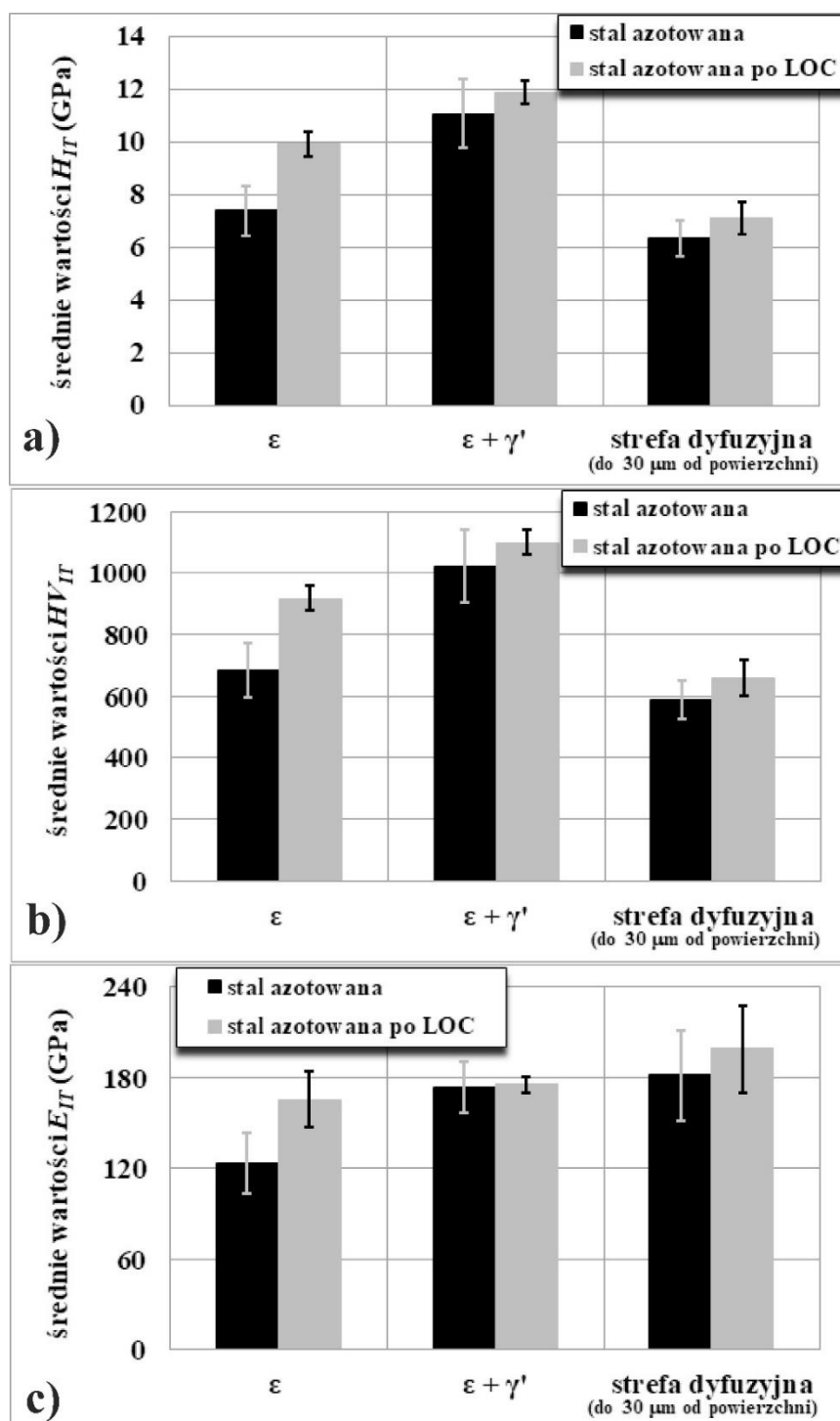
Material	Nr odcisku	Mikrostruktura	H_{IT} [GPa]	HV_{IT}	E_{IT} [GPa]
Azotowana stal 42CrMo4	1	ϵ	8,399	777,86	111,81
	2	$\epsilon + \gamma'$	12,031	1114,20	158,36
	3	strefa dyfuzyjna ~ 22 μm od powierzchni	7,181	665,05	218,75
Azotowana stal 42CrMo4 po LOC bez przetopienia	4	ϵ	9,727	900,86	147,06
	5	$\epsilon + \gamma'$	12,328	1141,67	177,85
	6	zahartowana strefa dyfuzyjna (SWC) ~ 30 μm od powierzchni	7,955	736,72	239,60

Wyniki badań zestawiono w tablicy 6.4 dla wybranych odcisków [80]. Twardość wgniatania (H_{IT}), twardość Vickersa (HV_{IT}) oraz moduł Younga (E_{IT}) wyznaczono dla różnych stref zarówno warstwy azotowanej gazowo, jak i dla tej samej warstwy poddanej LOC bez przetopienia. Zaobserwowano, że proces LOC skutkowało zwiększeniem właściwości nanomechanicznych, zwłaszcza, gdy porównywano strefę ϵ i strefę dyfuzyjną tuż pod strefą związków. Zwiększenie twardości wgniatania z 8,399 do 9,727 GPa i modułu wgniatania z 111,87 do 147,06 GPa w strefie azotków ϵ wynikało z korzystnego wpływu promieniowania laserowego na mikrostrukturę (zmniejszenie porowatości). Jednakże z powodu wciąż obserwowanej, choć zdecydowanie mniejszej porowatości po obróbce laserowej, właściwości nanomechaniczne w przyszłości powinny być badane przy jeszcze mniejszym obciążeniu w celu zminimalizowania wpływu porowatości na otrzymywane wyniki. Częściowe zahartowanie strefy dyfuzyjnej było przyczyną zwiększenia wartości H_{IT} z 7,181 do 7,955 GPa i E_{IT} z 218,75 do 239,60 GPa pod strefą związków. Pomiar twardości wgniatania i twardości Vickersa otrzymane w tych strefach przy pomocy nanoindentera dobrze korespondowały z pomiarami mikrotwardości sposobem Vickersa dla

tych samych warstw powierzchniowych [80]. Pomiarów te, przeprowadzone w strefie związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$, wskazywały na mikrotwardość 690 HV i 780 HV odpowiednio dla warstwy azotowanej i warstwy azotowanej poddanej LOC. Analogicznie, mikrotwardość strefy dyfuzyjnej, mierzona w odległości ok. 30 mm od powierzchni, wynosiła 558 HV po azotowaniu oraz 733 HV po azotowaniu i LOC. Największą twardość (H_{IT} , HV_{IT}) oraz wartość modułu wgniatania (E_{IT}) większą, niż w strefie ε , otrzymano dla strefy azotków żelaza $\varepsilon+\gamma'$. Wynikało to ze zmniejszonej porowatości tej strefy. Jednocześnie wartości E_{IT} otrzymane w tej strefie po azotowaniu oraz po azotowaniu i LOC były w zasadzie porównywalne, natomiast większą twardością charakteryzowała się ta strefa po azotowaniu i LOC (Tablica 6.4).

Uśrednione wartości twardości wgniatania (H_{IT}), twardości Vickersa (HV_{IT}) i modułu Younga (E_{IT}), jak również ich odchylenia standardowe pokazano na rysunku 6.45 [80]. Wyniki otrzymane na podstawie 15 pomiarów w każdej ze stref w pełni potwierdziły analizę przeprowadzoną dla wybranych odcisków z tablicy 6.4. Wyraźnie widoczna jest poprawa właściwości nanomechanicznych strefy azotków ε i strefy dyfuzyjnej tuż pod strefą związków (w odległości do 30 μm od powierzchni) w przypadku zastosowania laserowej obróbki cieplnej po azotowaniu. Związane to było ze zmniejszeniem porowatości azotków ε i zahartowaniem części strefy dyfuzyjnej, a więc pojawieniem się pod strefą związków strefy wpływu ciepła. Zmierzone wartości wyszczególniono w tablicy 6.5 w porównaniu do danych literaturowych dotyczących azotków żelaza ε i γ' [80].

Do tej pory twardość i moduł Younga fazy γ' -Fe₄N były częściej obliczane w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT – density functional theory) [94-98, 111], niż mierzone doświadczalnie [94, 111, 112]. Obliczane wartości zwykle nie brały pod uwagę defektów analizowanej mikrostruktury, np. porowatości. Stąd też należy je traktować jako wartości teoretyczne. Obliczany moduł Younga azotku żelaza γ' mieścił się w zakresie 161,5-197 GPa, zależnie od metody obliczeń i założonych parametrów. Wartości zmierzone nanoindenterem były mniejsze, osiągając 157±11 GPa dla cienkiego filmu fazy γ' -Fe₄N, czy też 127±18 GPa dla fazy γ' -Fe₄N w postaci litej próbki [94]. Mogło to wynikać z defektów rzeczywistej fazy γ' , wytwarzanej różnymi technikami, np. jej porowatości.



Rys. 6.45. Średnie wartości twardości wgniatania (a), twardości Vickersa (b) i modułu wgniatania (c) oraz ich odchylenia standardowe dla trzech analizowanych stref warstwy azotowanej (wariant Ia) oraz tej samej warstwy azotowanej poddanej LOC bez przetopienia [80]

Tablica 6.5. Średnie wartości twardości wgniatania H_{IT} , twardości Vickersa HV_{IT} oraz modułu wgniatania E_{IT} zmierzone nanoindenterem porównane do doświadczalnych i obliczonych danych literaturowych odnośnie azotków żelaza ϵ i γ' [80]

Mikrostruktura	H_{IT} [GPa]	HV_{IT}	HV [GPa]	E_{IT} [GPa]	E [GPa]	Literatura
Azotek żelaza γ' -Fe ₄ N	8±1			157±11		[94] zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, cienki film γ' -Fe ₄ N
	8±1			127±18 159±17*		[94] zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, lita próbka γ' -Fe ₄ N, *specjalna procedura
					162	[94] obliczone
			6,01		173,8	[95] obliczone
					176,5	[96] obliczone
					161,5	[97] obliczone dla 0 K, wartość średnia modułu dla górnego i dolnego ograniczenia
					197	[98] obliczone
			10,15		168,9	[111] obliczone, azotowana plazmowo stal maraging18Ni
			11,6 -12,3			[111] zmierzone mikrotwardościomierzem Vickersa, azotowana plazmowo stal maraging18Ni
	6,6				[112] zmierzone nanotwardościomierzem, faza γ' -Fe ₄ N syntetyzowana wiązką jonów	
Azotek żelaza ϵ -Fe ₃ N			9,48		249,1	[95] obliczone
					270	[99] obliczone
					260,2 /209	[100] obliczone, zależne od metody obliczeń
					245,3	[101] obliczone
					243	[102] obliczone
Azotek żelaza ϵ -Fe ₃ N _{1+x}	10,1			203		[103] zmierzone nanoindenterem, ϵ -Fe ₃ N _{1+x} wytworzony wskutek reakcji proszku żelaza z przepływającym NH ₃ w 520°C
			7,4			[103] zmierzone metodą Vickersa, ϵ -Fe ₃ N _{1+x} wytworzony wskutek reakcji proszku żelaza z przepływającym NH ₃ w 520°C
Azotek żelaza ϵ -Fe _{2,6} N	7,1					[112] zmierzone nanotwardościomierzem, faza ϵ -Fe _{2,6} N syntetyzowana wiązką jonów
Azotek żelaza ϵ -Fe _{2,3} N	7,38 ±0,94	683,22 ±87,29		123,30 ±19,91		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal
	9,90 ±0,47	916,79 ±40,93		165,72 ±18,67		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal po LOC
Strefa azotków żelaza $\epsilon+\gamma'$ (Fe _{2,3} N+Fe ₄ N)	11,04 ± 1,29	1022,52 ±119,82		173,28 ±16,99		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal
	11,87 ± 0,43	1098,86 ±39,67		175,27 ±4,81		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal po LOC
Strefa dyfuzyjna (w odległości do 30 μ m od powierzchni)	6,35 ±0,68	588,25 ±62,84		181,53 ±29,98		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal
	7,11 ±0,61	658,55 ±56,68		199,06 ±28,80		badania własne [80], zmierzone nanoindenterem, węglnikiem Berkovicha, azotowana stal po LOC – strefa wpływu ciepła

Stąd też, moduł sprężystości fazy γ' w postaci litej próbki był korygowany w oparciu o specjalną procedurę [94], polegającą na wielokrotnym obciążaniu i odciażaniu ze stopniowym zwiększaniem obciążeniem szczytowym. W konsekwencji otrzymano skorygowaną wartość modułu sprężystości 157 ± 17 GPa, która dobrze korespondowała w wartością obliczoną ($E=151 \pm 11$ GPa) [94]. Jeszcze mniej danych literaturowych znaleziono odnośnie twardości fazy γ' . Zmierzone wartości mieściły się w zakresie od 6,6 [112] do 8 GPa [94] dla pomiarów nanoindenterem oraz od 11,6 do 12,3 GPa [111] w przypadku pomiaru mikrotwardości metodą Vickersa.

Zaobserwowano pewną korelację, mianowicie, że twardość, moduł odkształcalności objętościowej (inaczej moduł ściśliwości, czyli moduł Helmholtza) i moduł odkształcalności postaciowej (inaczej moduł sprężystości poprzecznej, czyli moduł Kirchhoffa) były ściśle związane z silnymi wiązaniami kowalencyjnymi [95]. Ogólnie przyjęto, że twardość musiała różnić się od modułów odkształcalności objętościowej i postaciowej. Stąd twardość azotków żelaza γ' została obliczona na podstawie półempirycznego modelu zgodnie z teorią Gao [113] o teoretycznej twardości kryształu. Twardość ta zależała od populacji nakładania Mullikena i objętości wiązania. Ze względu na różne dane w odniesieniu do tych parametrów, obliczone twardości Vickersa fazy γ' były niejednoznaczne, uzyskując wartości w szerokim zakresie od 6,01 [95] do 10,15 GPa [111].

Większe wartości modułu sprężystości wzdłużnej charakteryzowały fazę ϵ -Fe₂₋₃N. Obliczony (teoretyczny) moduł Younga zwykle wahał się od 243 do 270 GPa [95, 99-102], w zależności od metody obliczeń z pierwszych zasad. Wartości, raportowane w artykułach [95, 99-101], uzyskano na podstawie obliczeń DFT przy zastosowaniu uogólnionego przybliżenia gradientu (GGA – generalized gradient approximation), podczas gdy inne wyniki [102] wykorzystywały obliczenia energii całkowitej z pierwszych zasad. W pracy [100] stosowano dodatkowo metodę GGA+U, która brała pod uwagę silne miejscowe oddziaływanie Coulomba (U) w zlokalizowanych elektronach 3d atomu Fe. Spowodowało to zmniejszenie obliczonego modułu sprężystości do 209 GPa, co dobrze korespondowało z danymi doświadczalnymi (203 GPa), uzyskanymi przy pomocy nanoindentera dla fazy ϵ -Fe₃N_{1-x} [103]. Twardość azotków żelaza ϵ obliczono [95] oraz zmierzono [103, 112]. Obliczenie twardości Vickersa (9,48 GPa) przeprowadzono w podobny sposób, jak opisano

dla azotków żelaza γ' [95]. Zmierzona twardość (7,4 GPa) za pomocą mikrotwardościomierza Vickersa [103] była mniejsza w porównaniu z obliczoną wartością, prawdopodobnie ze względu na porowatość azotków ε . Testy nanoindentacji [103, 112] wykazały również istotne różnice w twardości fazy ε . Otrzymane wartości wahały się od 7,1 do 10,1 GPa odpowiednio dla fazy $\varepsilon\text{-Fe}_{2,6}\text{N}$ [112] i $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}$ [103]. Mogło to wynikać z różnych stężeń azotu w rozpatrywanych fazach, jak również z różnych metod ich wytwarzania.

Wyniki badań własnych [80] dostarczyły nowych danych dotyczących modułów wgniatania (E_{IT}), twardości wgniatania (H_{IT}) oraz twardości Vickersa (HV_{IT}) azotku $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (Tablica 6.5). Faza ta była obserwowana blisko powierzchni w strefie związków po azotowaniu gazowym, a także w warstwie azotowanej poddanej laserowej obróbce cieplnej bez przetopienia. Regulowane azotowanie gazowe zgodnie z wariantem Ia spowodowało pojawienie się przy powierzchni fazy ε , która charakteryzowała się średnim modułem wgniatania $123,30 \pm 19,91$ GPa oraz średnią twardością wgniatania $7,38 \pm 0,94$ GPa. Zmierzona twardość była bliższa wartościom otrzymanym w pracy [112], niż w pracy [103]. Moduł Younga był znacznie mniejszy, niż ten zmierzony dla fazy $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}_{1-x}$ [103], wytworzonej w wskutek reakcji proszku żelaza z przepływającym NH_3 w 520°C . Mogło to wynikać z różnic w składzie chemicznym fazy ε (stężenie azotu), a także z bardziej zdefektowanej mikrostruktury (porowatość). LOC bez przetopienia korzystnie wpłynęła na właściwości nanomechaniczne tej fazy. Średnia wartość H_{IT} zwiększyła się do $9,90 \pm 0,47$ GPa, podczas gdy moduł wgniatania E_{IT} osiągnął średnią wartość $165,72 \pm 18,67$ GPa. Zmniejszona w wyniku LOC porowatość fazy ε była prawdopodobną przyczyną takiej sytuacji.

W ramach badań własnych [80] mierzono również moduł wgniatania i twardość mieszaniny azotków żelaza $\varepsilon+\gamma'$ ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$), występującej poniżej strefy ε (Tablica 6. 5). Analizowano właściwości nanomechaniczne tej strefy zaraz po azotowaniu gazowym, a także po azotowaniu i LOC bez przetopienia. Obliczone średnie wartości E_{IT} ($175,27 \pm 4,81$ GPa) i H_{IT} ($11,87 \pm 0,43$ GPa) po azotowaniu i LOC były tylko nieznacznie większe w porównaniu z wartościami charakterystycznymi dla stali wyłącznie azotowanej ($E_{IT}=173,28 \pm 16,99$ GPa i $H_{IT}=11,04 \pm 1,29$ GPa). Świadczyło to o tym, że wpływ LOC na właściwości nanomechaniczne strefy azotków żelaza $\varepsilon+\gamma'$ był stosunkowo niewielki. Jednocześnie średnie moduły wgniatania były mniejsze, niż moduły teoretyczne (obliczone) dla fazy $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{N}$

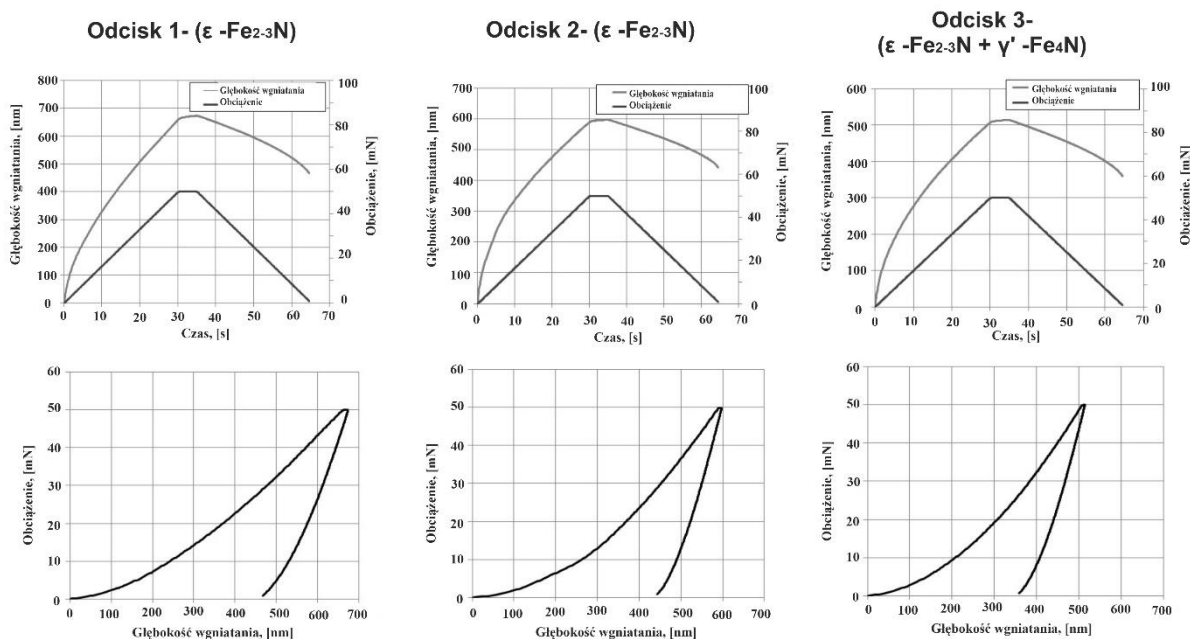
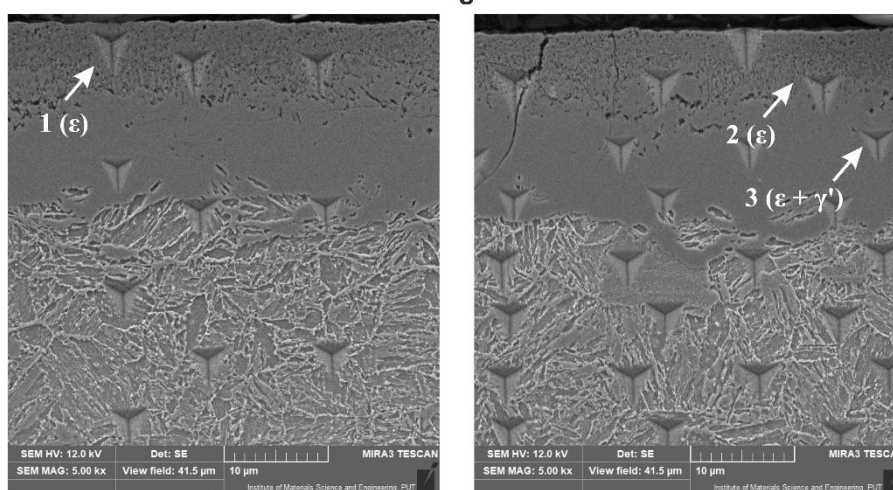
[94, 99-102], a także moduł zmierzony nanoindenterem dla fazy ε -Fe₃N_{1-x} [103]. Biorąc pod uwagę, że zmierzone w ramach badań własnych [80] wartości modułu Younga dla mieszaniny $\varepsilon+\gamma'$ dobrze korespondowały z wartościami charakterystycznymi dla fazy γ' -Fe₄N [94-98, 111], mogłoby to wskazywać na przeważający udział fazy γ' w tej strefie. Wydaje się, że pomiary twardości wgniatania potwierdziły ten wniosek. Średnie wartości H_{IT} były zbliżone do niektórych obliczonych i zmierzonych twardości azotków żelaza γ' [111]. Jednak inne pomiary i obliczenia [94, 95, 112] wskazywały na znacznie mniejszą twardość fazy γ' -Fe₄N. Jednocześnie otrzymana twardość wgniatania strefy $\varepsilon+\gamma'$ była większa, niż wszystkie zmierzone [103, 112] i obliczone [95] twardości azotków ε . To mogło wskazywać na znaczny udział w strefie $\varepsilon+\gamma'$ fazy ε o stosunkowo małej porowatości. Niewątpliwie stwierdzono korzystniejsze właściwości nanomechaniczne strefy $\varepsilon+\gamma'$ w porównaniu ze strefą azotków ε .

Poprawę właściwości nanomechanicznych obserwowano w strefie dyfuzyjnej poddanej LOC (Tablica 6.5), czyli w strefie wpływu ciepła. Zarówno moduł wgniatania ($E_{IT}=199,06\pm 28,80$ GPa), jak i twardość ($H_{IT}=7,11\pm 0,61$ GPa) były zwiększone w tej strefie w porównaniu z warstwą wyłącznie azotowaną gazowo. Laserowe hartowanie tej strefy podczas LOC, powodujące wytworzenie struktury martenzytycznej, było przyczyną takiej sytuacji.

Badaniom właściwości nanomechanicznych poddano też próbki o kształcie pierścienia azotowane gazowo zgodnie z wariantem Ib oraz laserowo modyfikowane po takim azotowaniu przy pomocy ścieżek pojedynczych [81]. Do pomiarów wytypowano dwie hybrydowe warstwy powierzchniowe (azotowane i laserowo obrobione cieplnie). Wybrane pojedyncze ścieżki laserowe reprezentowały LOC bez widocznych oznak przetopienia ($P=0,234$ kW i $v_f=3,84$ m·min⁻¹), a także LOC ze znacznym przetopieniem ($P=0,624$ kW i $v_f=2,88$ m·min⁻¹). Przebieg zmian obciążenia w czasie był identyczny, jak w poprzednich przypadkach. Pomiary przeprowadzono na trawionych nitałem próbkach, dzięki czemu łatwo było zidentyfikować strefy występujące w warstwie powierzchniowej, a także odciski w tych strefach. W przypadku próbki azotowanej gazowo otrzymano następujące strefy: strefa związków, tj. azotki żelaza ε i azotki żelaza $\varepsilon+\gamma'$ oraz strefa dyfuzyjna z sorbitem azotowym i wydzieleniami γ' . LOC bez przetopienia skutkowałą mikrostrukturą składającą się ze strefy związków modyfikowanej laserowo, tj. azotków żelaza ε i mieszaniny azotków $\varepsilon+\gamma'$, strefy

wpływu ciepła (SWC) z drobnoiglastym martenzytem azotowym i wydzieleniami azotków γ' oraz pozostałej części strefy dyfuzyjnej z sorbitem azotowym i wydzieleniami γ' . Natomiast LOC z przetopieniem powodowała powstanie strefy przetopionej (SP) z gruboiglastym martenzytem azotowym oraz strefy wpływu ciepła (SWC) z drobnoiglastym martenzytem azotowym i wydzieleniami γ' . Pozostała część strefy dyfuzyjnej zawierała sorbit azotowy z wydzieleniami azotków γ' .

Azotowana gazowo stal 42CrMo4



Rys. 6.46. Obrazy SEM i wyniki otrzymane dla odcisków 1, 2 i 3: w strefie azotków żelaza $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ (1, 2) i w mieszaninie azotków żelaza $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N} + \gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (3) azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ib stali 42CrMo4 [81]

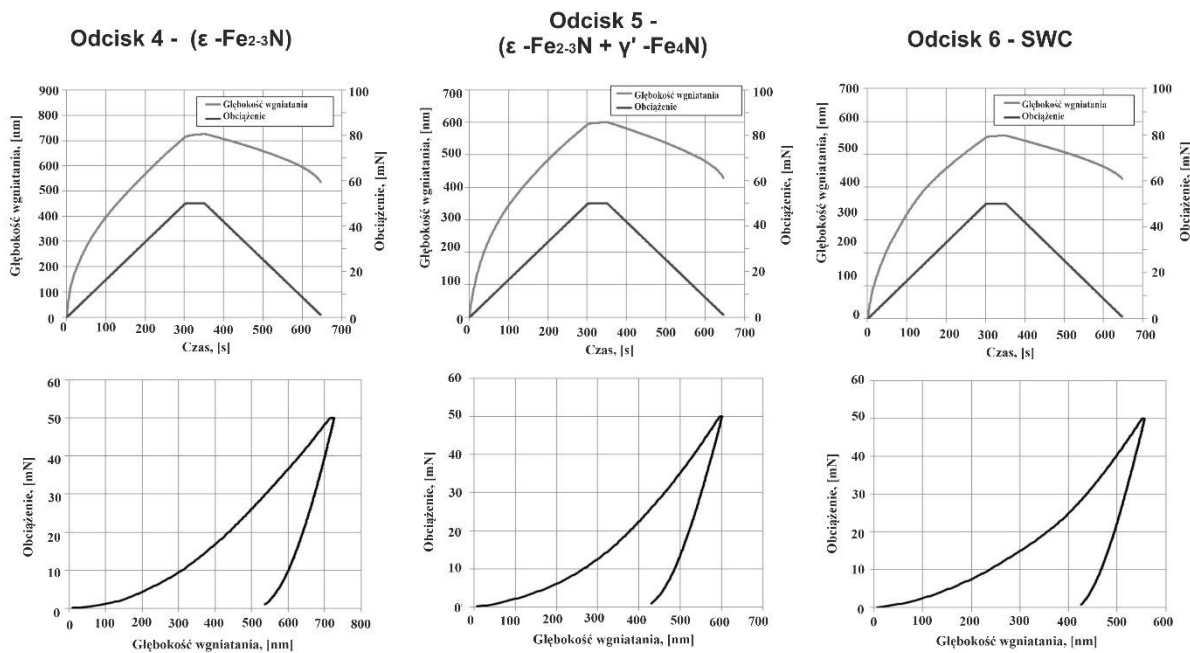
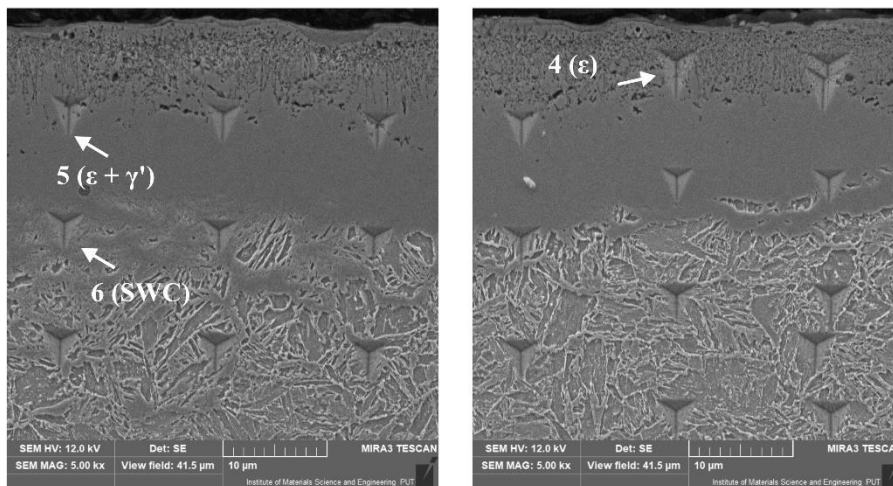
Liczba pomiarów w każdej strefie wahała się od 3 do 11, w zależności od wielkości określonej strefy, czyli jej głębokości. Zmierzono również właściwości nanomechaniczne podłoża, tj. hartowanej objętościowo i wysoko odpuszczonej stali 42CrMo4. Twardość wgniatania H_{IT} i moduł Younga dla płaskiego stanu odkształceń E^* otrzymywano bezpośrednio z przeprowadzanych pomiarów na podstawie otrzymanej krzywej wgniatania (krzywej obciążenie-przemieszczenie) podczas obciążania i odciążania. Natomiast twardość Vickersa HV_{IT} i moduł wgniatania E_{IT} obliczano na podstawie zależności odpowiednio: (5.17) i (5.20). Przy obliczeniach modułu wgniatania dla każdej badanej strefy przyjmowano określony współczynnik Poissona, co opisano wcześniej. Ze wszystkich wykonanych pomiarów wybrano osiem odcisków, które pokazano na rysunkach 6.46, 6.47 i 6.48.

Na rysunku 6.46 przedstawiono wybrane odciski wykonane bezpośrednio po azotowaniu gazowym, przed LOC. Odciski 1 i 2 wykonano w strefie z azotkami żelaza ϵ , a odcisk 3 w strefie azotków $\epsilon+\gamma'$. Obrazy SEM odcisków są widoczne w górnej części rysunku 6.46, na którym pokazano też głębokość wgniatania i obciążenie w funkcji czasu testu oraz krzywe wgniatania (krzywe obciążenie-przemieszczenie) dla tych trzech analizowanych odcisków.

Obrazy SEM odcisków otrzymanych na pojedynczej ścieżce laserowej po LOC bez przetopienia ($P=0,234$ kW i $v_f=3,84$ m·min⁻¹), jak również odpowiadające tym odciskom krzywe pokazano na rysunku 6.47. Odciski 4 i 5 odpowiadały odpowiednio: azotkom żelaza ϵ i mieszaninie azotków żelaza $\epsilon+\gamma'$. Odcisk 6 wykonano w SWC, czyli w zahartowanej części strefy dyfuzyjnej, tuż poniżej strefy związków. Charakterystycznym składnikiem mikrostruktury w tej strefie był martenzyt azotowy z wydzieleniami γ' .

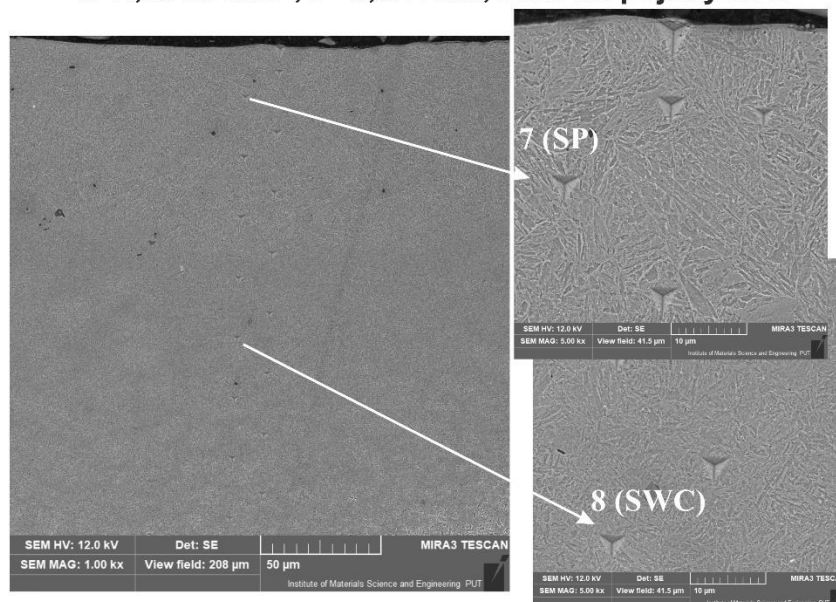
Rysunek 6.48 przedstawia obrazy SEM wybranych odcisków otrzymanych na pojedynczej ścieżce laserowej po LOC z przetopieniem ($P=0,624$ kW i $v_f=2,88$ m·min⁻¹), jak również zarejestrowane krzywe. Odciski 7 i 8 odpowiadały odpowiednio: strefie przetopionej (SP) i strefie wpływu ciepła (SWC). Zachowanie sprężysto-plastyczne badanych faz zostało potwierdzone wszystkimi otrzymanymi krzywymi wgniatania. Wyniki badań zestawiono w tabelicy 6.6 dla wszystkich wybranych odcisków. Zamieszczono w niej wartości twardości Vickersa (HV_{IT}) i modułu wgniatania (E_{IT}) dla warstwy azotowanej gazowo i warstwy azotowanej poddanej LOC z przetopieniem i bez przetopienia.

Azotowana gazowo stal 42CrMo4 po LOC bez przetopienia
 $v_l=3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$, $P=0,234 \text{ kW}$, ścieżka pojedyncza

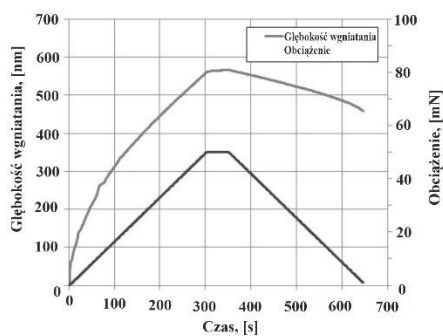


Rys. 6.47. Obrazy SEM i wyniki otrzymane dla odcisków 4, 5 i 6: w strefie azotków żelaza ϵ -Fe₂₋₃N (4), w mieszaninie azotków żelaza ϵ -Fe₂₋₃N + γ' -Fe₄N (5) oraz w strefie wpływu ciepła azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ib stali 42CrMo4 poddanej LOC bez przetopienia pojedynczą ścieżką ($P=0,234 \text{ kW}$ i $v_l=3,84 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) [81]

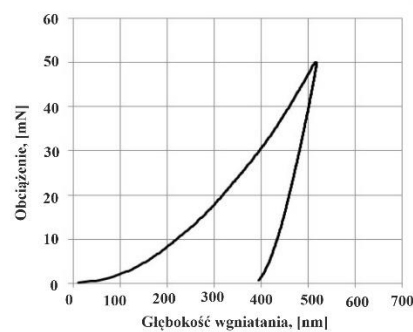
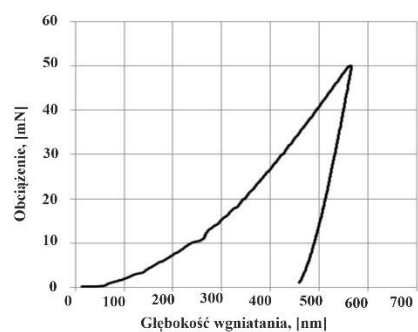
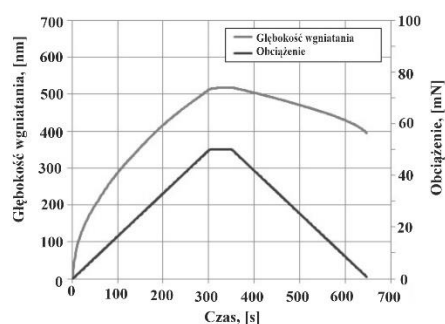
Azotowana gazowo stal 42CrMo4 po LOC z przetopieniem
 $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$, $P=0,624 \text{ kW}$, ścieżka pojedyncza



Odcisk 7 - SP



Odcisk 8 - SWC

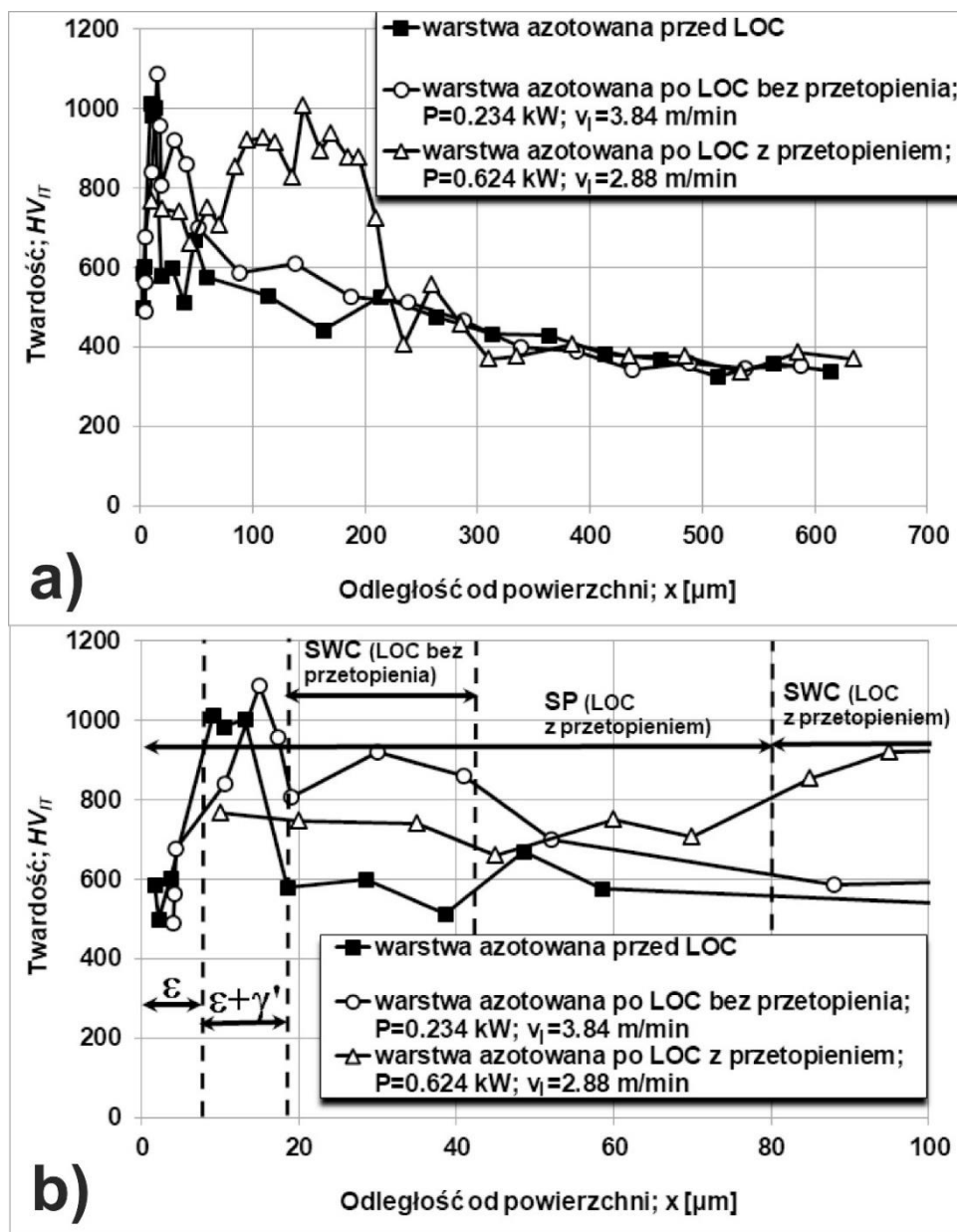


Rys. 6.48. Obrazy SEM i wyniki otrzymane dla odcisków 7 i 8: w strefie przetopionej (7) i w strefie wpływu ciepła (8) azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ib stali 42CrMo4 poddanej LOC z przetopieniem pojedynczą ścieżką ($P=0,624 \text{ kW}$ i $v_l=2,88 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$) [81]

Tablica 6.6 Niektóre zmierzone wartości HV_{IT} i E_{IT} w warstwie azotowanej gazowo i warstwie azotowanej gazowo poddanej LOC z przetopieniem lub bez przetopienia (pojedyncze ścieżki) [81]

Rodzaj warstwy	Szybkość skanowania v_l [$m \cdot min^{-1}$]	Moc wiązki P [kW]	Nr odcisku	Strefa pomiarów	Twardość HV_{IT}	Moduł Young'a E_{IT} [GPa]
Warstwa azotowana	-	-	1	ϵ	584,85	107,20
			2	ϵ	633,45	138,21
			3	$\epsilon + \gamma'$	975,26	186,59
Warstwa azotowana po LOC bez przetopienia	3,84	0,234	4	ϵ	562,44	135,23
			5	$\epsilon + \gamma'$	982,07	203,08
			6	SWC	891,58	230,53
Warstwa azotowana po LOC z przetopieniem	2,88	0,624	7	SP	745,25	231,78
			8	SWC	913,27	249,59

Profile twardości Vickersa HV_{IT} i modułu Younga (modułu wgniatania) E_{IT} w funkcji odległości od powierzchni w wybranych pojedynczych ścieżkach laserowych, wytworzonych przy zastosowaniu LOC z przetopieniem i bez przetopienia przedstawiono na rysunkach odpowiednio: 6.49 i 6.50 [81]. Wyniki porównano z profilami HV_{IT} i E_{IT} w warstwie azotowanej gazowo. Pomiary HV_{IT} wykonane bezpośrednio po azotowaniu gazowym (Rys. 6.49a) ujawniły różnice w twardości pomiędzy strefami ϵ i $\epsilon + \gamma'$ ze względu na zastosowanie stosunkowo małego obciążenia (50 mN). Szczegóły pokazano na rysunku 6.49b, na którym pokazano wyniki pomiarów tuż przy powierzchni do głębokości 100 μm . Wartości HV_{IT} mieściły się w zakresie od 500,5 do 602 HV w strefie zewnętrznej z azotkami żelaza ϵ . Natomiast strefę $\epsilon + \gamma'$ charakteryzowała twardość Vickersa HV_{IT} w zakresie 984,5–1013,6 HV. Następnie wartości HV_{IT} ze zwiększaniem odległości od powierzchni stopniowo zmniejszały się w strefie dyfuzyjnej (złożonej z sorbitu azotowego z wydzieleniami γ') od 580,1 HV bezpośrednio pod azotkami żelaza do 382 HV na końcu tej strefy. Uśredniona twardość Vickersa podłoża o strukturze sorbitu wynosiła 355,1 HV. Podobne wartości HV_{IT} (Rys. 6.49) otrzymano w strefie związków po LOC bez przetopienia. W tym przypadku twardość HV_{IT} azotków żelaza ϵ mieściła się w przedziale 491,3-676,8 HV, a twardość w strefie $\epsilon + \gamma'$ wahała się od 839 do 1088,5 HV (Rys. 6.49b). Charakterystyczne dla pojedynczej ścieżki, wytworzonej bez przetopienia, było to, że maksymalne wartości HV_{IT} w strefach ϵ i $\epsilon + \gamma'$ były większe, niż te zmierzone w warstwie azotowanej gazowo.

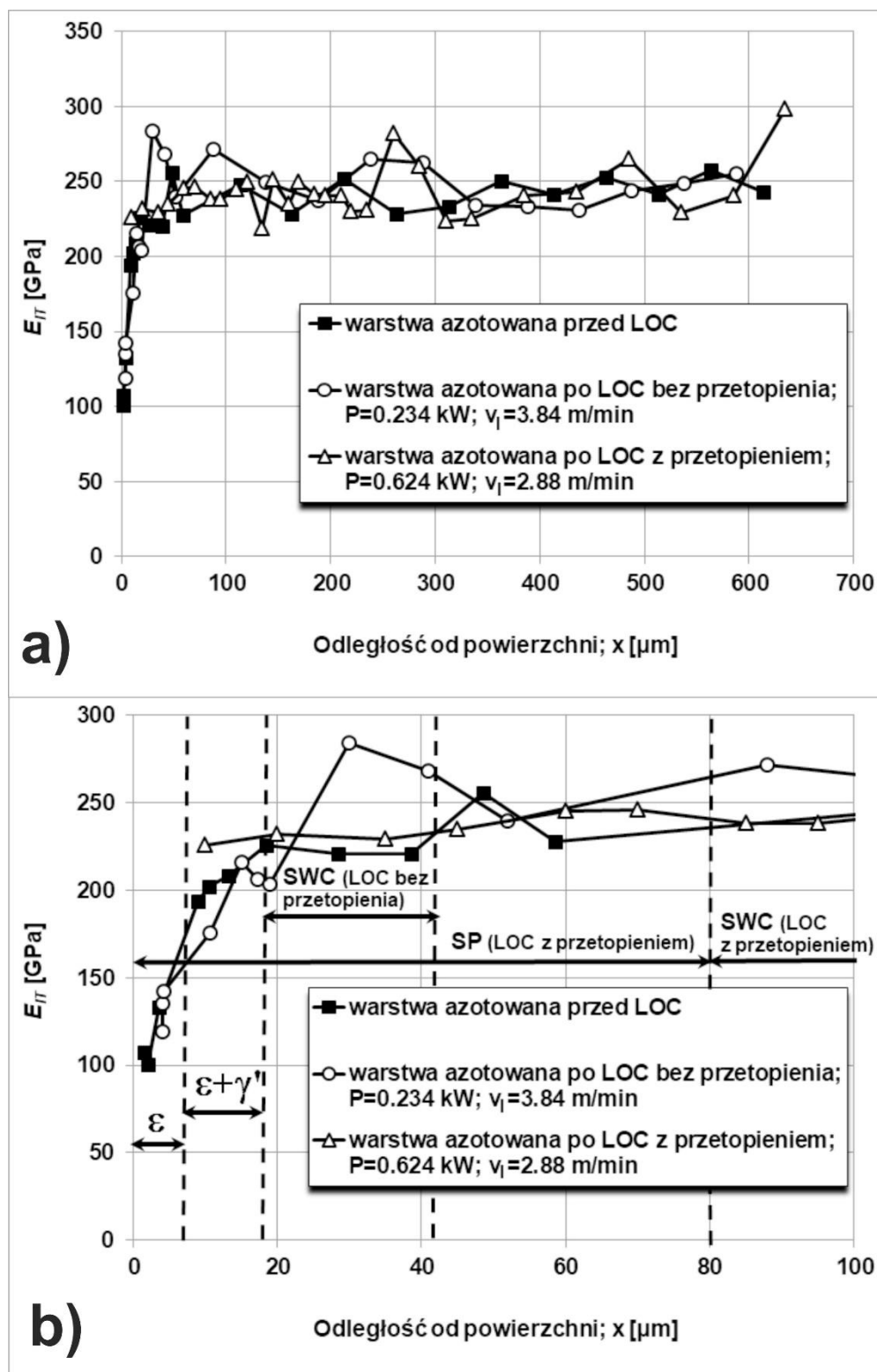


Rys. 6.49. Profile twardości Vickersa HV_{IT} w wybranych pojedynczych ścieżkach laserowych po LOC warstwy azotowanej gazowo (wariant Ib) z przetopieniem i bez przetopienia porównane z warstwą azotowaną: profile HV_{IT} w całych warstwach (a), profile HV_{IT} do głębokości $100 \mu\text{m}$ (b)

Może to wskazywać na korzystny wpływ LOC bez przetopienia na mikrostrukturę strefy związków. We wcześniejszych badaniach własnych [79, 80] wskazywano na zmniejszoną porowatość azotków żelaza ϵ w przypadku wytwarzania ścieżek wielokrotnych ze stopniem zachodzenia ścieżek 72% w procesie LOC bez przetopienia. W strefie wpływu ciepła (SWC) twardość Vickersa HV_{IT} osiągała wartości w zakresie 806,8-860,2 HV ze względu na

utwardzenie tej strefy przez hartowanie laserowe. Twardość tej strefy była większa od twardości tego samego obszaru strefy dyfuzyjnej w warstwie azotowanej gazowo ze względu na występowanie drobnoiglastego martenzytu azotowego z wydzieleniami γ' . Pod SWC (Rys. 6.49a) wartości HV_{IT} stopniowo malały z 701,3 do 390 HV w strefie dyfuzyjnej niepoddanej laserowej obróbce cieplnej. Twardość Vickersa materiału podłoża wynosiła około 350,1 HV. Zastosowanie parametrów obróbki laserowej ($P=0,624$ kW, $v_l=2,88$ m·min⁻¹), które spowodowały całkowite przetopienie strefy związków, skutkowało twardością Vickersa HV_{IT} w zakresie 660,6-765,3 HV w strefie przetopionej (SP) i 826,2 - 1006,9 HV w strefie wpływu ciepła (SWC). Twardość HV_{IT} strefy przetopionej była nieco mniejsza w porównaniu z wcześniejszymi pomiarami mikrotwardości Vickersa przy obciążeniu 0,49 N (726,1-841 HV). Natomiast wartości HV_{IT} mierzone w strefie wpływu ciepła były nieznacznie większe, niż te otrzymane przy pomocy mikrotwardościomierza (695-936,5 HV). Generalnie, otrzymane wyniki przy pomocy nanoindentera i mikrotwardościomierza były porównywalne.

Profile modułu wgniatania E_{IT} w funkcji odległości od powierzchni w wybranych pojedynczych ścieżkach laserowych, wytworzonych na drodze LOC z przetopieniem i bez przetopienia, przedstawiono na rysunku 6.50a dla całych warstw powierzchniowych. Wyniki porównano z profilem E_{IT} w warstwie azotowanej gazowo. Generalnie, istotne różnice w wartościach E_{IT} były widoczne tylko w przypadku strefy związków, wytworzonej w wyniku azotowania gazowego oraz azotowania gazowego i LOC bez przetopienia. Pomiary E_{IT} , wykonane bezpośrednio po azotowaniu gazowym, ujawniły różnice w module wgniatania między strefami ε i $\varepsilon+\gamma'$. Szczegóły pokazano na rysunku 6.50b, na którym pokazano wyniki od powierzchni do głębokości 100 μ m. Wartości E_{IT} wahały się od 100,7 do 132,9 GPa w strefie zewnętrznej z azotkami żelaza ε . Natomiast strefa $\varepsilon+\gamma'$ charakteryzowała się modulem wgniatania E_{IT} w przedziale 194,5-208,6 GPa. Następnie wartości E_{IT} utrzymywały się na niemal takim samym poziomie w strefie dyfuzyjnej (średnia wartość 235,7 GPa), jak również w materiale podłoża (średnia wartość 247,1 GPa). Podobne wartości E_{IT} (Rys. 6.50) otrzymano w strefie związków po LOC bez przetopienia ($P=0,234$ kW, $v_l=3,84$ m·min⁻¹). W tym przypadku moduł Younga E_{IT} azotków żelaza ε mieścił się w przedziale 119-142,4 GPa, a wyniki pomiarów w strefie $\varepsilon+\gamma'$ wahały się od 175,9 do 215,8 GPa (Rys. 6.50b).



Rys. 6.50. Profile modułu Younga E_{TT} w wybranych pojedynczych ścieżkach laserowych po LOC warstwy azotowanej gazowo (wariant Ib) z przetopieniem i bez przetopienia porównane z warstwą azotowaną: profile E_{TT} w całych warstwach (a), profile E_{TT} do głębokości $100 \mu\text{m}$ (b)

Charakterystyczne dla pojedynczej ścieżki laserowej wytworzonej bez przetopienia, było to, że maksymalne wartości E_{IT} w strefach ε i $\varepsilon+\gamma'$ były większe, niż te zmierzone w warstwie azotowanej gazowo. Potwierdziło to korzystny wpływ LOC bez przetopienia na mikrostrukturę strefy związków. W SWC moduł wgniatania E_{IT} osiągnął wartości w przedziale 203,8-284 GPa ze względu na utwardzenie tej strefy przez hartowanie laserowe. Moduł Younga tej strefy był większy od wartości E_{IT} tego samego obszaru strefy dyfuzyjnej w warstwie azotowanej gazowo z powodu występowania w SWC drobnoiglastego martenzytu azotowego. Pod strefą wpływu ciepła (Rys. 6.50a) wartości E_{IT} mieściły się w przedziale 233,4-271,8 GPa w strefie dyfuzyjnej niepoddanej laserowej modyfikacji. Uśredniony moduł wgniatania materiału podłoża wynosił 244,7 GPa. Zastosowanie LOC z przetopieniem ($P=0,624$ kW, $v_f=2,88$ m·min⁻¹) skutkowało wartościami E_{IT} w przedziale 226-246,2 GPa w SP i 218,7-250,9 GPa w SWC. Uśrednione wartości E_{IT} w strefie dyfuzyjnej i ulepszonym cieplnie materiale podłoża wynosiły odpowiednio: 241,6 GPa i 255,2 GPa.

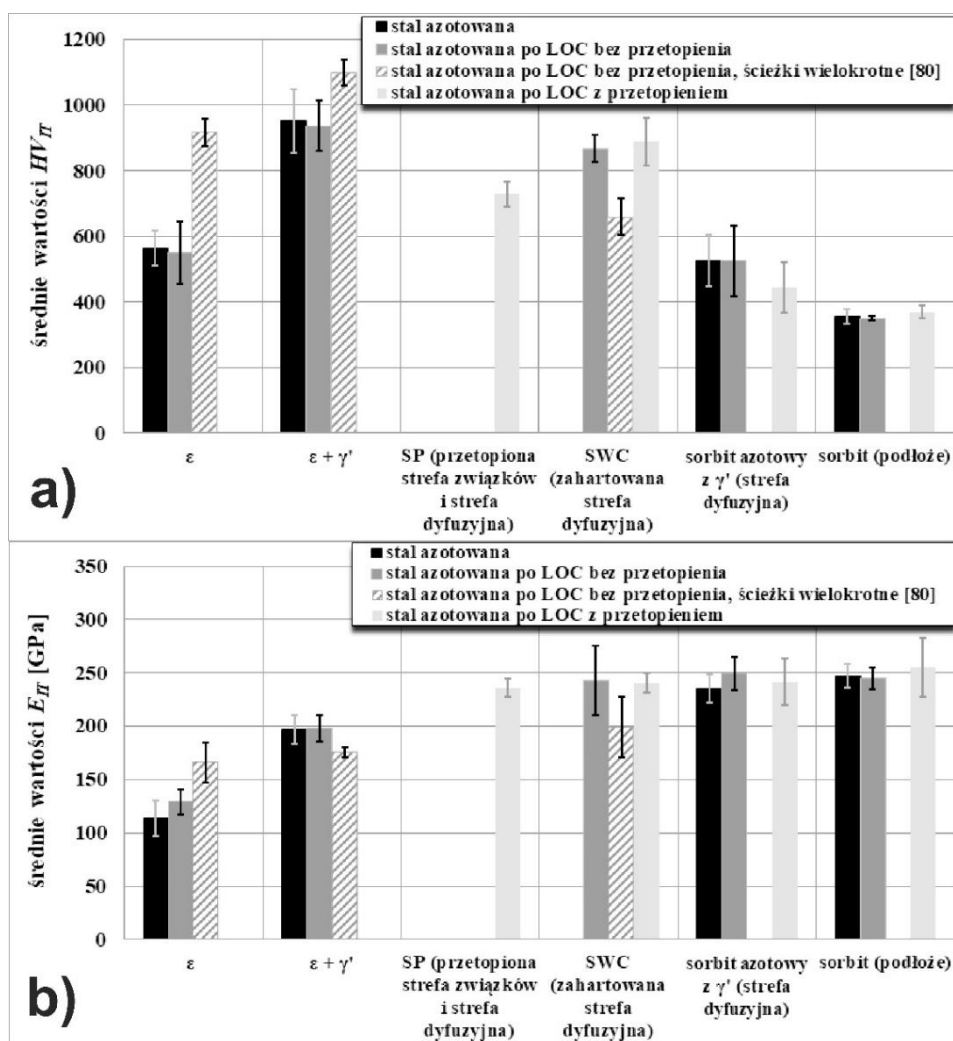
Uśrednione twardości Vickersa HV_{IT} i modułu wgniatania E_{IT} , zmierzone w różnych strefach warstwy azotowanej gazowo i modyfikowanej laserowo warstwy azotowanej, zestawiono w tablicy 6.7 i pokazano na rysunku 6.51 z odchyleniami standardowymi. Wyniki badań pojedynczych ścieżek laserowych [81] porównano z wartościami HV_{IT} i E_{IT} , osiągniętymi po LOC warstwy azotowanej gazowo (wariant Ia) bez przetopienia w przypadku wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych ze stopniem zachodzenia 72% [80].

Ta analiza dostarczyła nowych danych doświadczalnych związanych z modułami Younga (E_{IT}) i twardością Vickersa (HV_{IT}) azotku żelaza $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (Tablica 6.7). Fazę tę obserwowano tuż przy powierzchni w strefie związków po azotowaniu gazowym oraz po azotowaniu i laserowej obróbce cieplnej bez przetopienia przy mocy wiązki $P=0,234$ kW i szybkości skanowania $v_f=3,84$ m·min⁻¹. W wyniku regulowanego azotowania gazowego powstała faza ε , która charakteryzowała się średnim modułem $E_{IT}=113,60\pm 17,01$ GPa i średnią twardością Vickersa $HV_{IT}=562,44\pm 54,32$ (co odpowiada twardości wgniatania $H_{IT}=6,07\pm 0,59$ GPa). Wartości te były nieco mniejsze, niż wcześniej zmierzone w warstwie azotowanej zgodnie z wariantem Ia wytworzonej na próbce walcowej ($E_{IT}=123,30\pm 19,91$ GPa i $H_{IT}=7,38\pm 0,94$ GPa) [80]. Mogło to wynikać z różnic w składzie chemicznym fazy $\varepsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ (np. stężenia azotu), jak również z bardziej zdeformowanej mikrostruktury tej strefy

wytworzonej w tym przypadku. Biorąc pod uwagę dane innych autorów, zmierzona twardość odpowiadała raczej wartości podanej przez Webera i współautorów [112,], niż tej raportowanej w pracy [103], a moduł Younga był znacznie mniejszy od zmierzonego dla fazy ϵ -Fe₃N_{1-x} (E_{IT} =203 GPa) wytworzonej wskutek reakcji proszku żelaza z przepływającym NH₃ w 520°C. Prawdopodobnie mniejsza porowatość fazy ϵ była przyczyną znacznie większej zmierzonej wartości E_{IT} [103].

Tablica 6.7. Uśrednienie wartości HV_{IT} i E_{IT} w warstwie azotowanej, warstwie azotowanej po LOC bez przetopienia i warstwie azotowanej po LOC z przetopieniem (pojedyncze ścieżki laserowe) i ich odchylenia standardowe [81] w porównaniu do wyników wcześniejszych badań własnych [80]

Rodzaj warstwy	Szybkość skanowania v_l [m·min ⁻¹]	Moc wiązki P [kW]	Strefa pomiarów	Średnia twardość HV_{IT}	Średni moduł Younga E_{IT} [GPa]
Warstwa azotowana	-	-	ϵ	562,44±54,32	113,60±17,01
			$\epsilon + \gamma'$	951,51±97,12	196,92±13,72
			Sorbit azotowy z γ' (strefa dyfuzyjna)	525,43±76,96	235,66±13,32
			Sorbit (podłoże)	355,09±23,01	247,06±10,96
Warstwa azotowana po LOC bez przetopienia (pojedyncze ścieżki)	3,84	0,234	ϵ	549,03±94,53	129,15±11,56
			$\epsilon + \gamma'$	936,44±75,06	197,99±12,59
			SWC	866,53±42,35	242,92±32,62
			Sorbit azotowy z γ' (strefa dyfuzyjna)	523,86±106,47	249,12±15,42
			Sorbit (podłoże)	350,13±6,30	244,70±10,15
Warstwa azotowana po LOC z przetopieniem (pojedyncze ścieżki)	2,88	0,624	SP	727,87±38,12	235,56±8,46
			SWC	887,27±72,12	240,61±9,02
			Sorbit azotowy z γ' (strefa dyfuzyjna)	443,85±75,61	241,64±21,64
			Sorbit (podłoże)	368,67±19,63	255,24±27,44
Warstwa azotowana po LOC bez przetopienia (ścieżki wielokrotne) [80]	2,02	0,130	ϵ	916,79±40,93	165,72±18,67
			$\epsilon + \gamma'$	1098,86±39,67	175,27±4,81
			SWC	658,55±56,68	199,06±28,80



Rys.6.51. Uśrednione wartości twardości Vickersa H_{IT} (a) i modułu Younga E_{IT} (b) oraz ich odchylenia standardowe, określone w różnych strefach mikrostruktury warstwy azotowanej oraz warstwy azotowanej modyfikowanej laserowo przy pomocy pojedynczych ścieżek [81] w porównaniu z warstwą azotowaną modyfikowaną laserowo przy pomocy ścieżek wielokrotnych [80]

Wydaje się, że LOC bez przetopienia korzystnie wpłynęła na moduł Younga azotków żelaza ϵ . Średnia wartość E_{IT} zwiększyła się do $129,15 \pm 11,56$ GPa (Tablica 6.7). Natomiast LOC bez przetopienia nie wpłynęła na twardość Vickersa. Średnia twardość H_{IT} wynosiła $549,03 \pm 94,53$ HV (co odpowiadało $H_{IT} = 5,93 \pm 1,02$ GPa). Poprzednie pomiary w fazie ϵ , poddanej laserowej modyfikacji bez przetopienia, przeprowadzono na ścieżkach wielokrotnych [80]. Oddziaływanie promieniowania laserowego na tę fazę było zwielokrotnione z uwagi na duży stopień zachodzenia ścieżek laserowych. Stąd średni moduł wgniatania E_{IT} i twardość wgniatania H_{IT} znacznie się zwiększały, odpowiednio do

165,72 ± 18,67 GPa i 9,90±0,47 GPa [80]. Prawdopodobnymi przyczynami takiej sytuacji były zmniejszona porowatość i bardziej zwarta mikrostruktura w konsekwencji LOC. W przypadku pojedynczej ścieżki laserowej oddziaływanie wiązki laserowej na strefę związków nie było tak silne ze względu na profil natężenia promieniowania na przekroju średnicy wiązki laserowej podczas LOC z zastosowaniem modu TEM₀₁*.

Twardość Vickersa i moduły wgniatania zmierzono również w mieszaninie azotków żelaza $\varepsilon+\gamma'$ ($\text{Fe}_{2-3}\text{N} + \text{Fe}_4\text{N}$), występującej pod strefą ε (Tablica 6.7). Średnie wartości właściwości nanomechanicznych zostały wyznaczone dla tej strefy bezpośrednio po azotowaniu gazowym oraz po laserowej modyfikacji warstwy azotowanej przeprowadzonej bez przetopienia. Obliczone średnie wartości E_{IT} (197,99±12,59 GPa) i HV_{IT} (936,44±75,06, co odpowiadało twardości wgniatania $H_{IT}=10,11\pm0,8$ GPa) po azotowaniu gazowym i LOC bez przetopienia były porównywalne z wartościami charakterystycznymi dla stali wyłącznie azotowanej ($E_{IT}=196,92\pm13,72$ GPa i $HV_{IT}=951,51\pm97,12$, co odpowiadało $H_{IT}=10,28\pm1,05$ GPa). W przypadku wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych bez widocznych efektów przetopienia [80] średni moduł wgniatania strefy azotków żelaza $\varepsilon+\gamma'$ był mniejszy ($E_{IT}=175,27\pm4,81$ GPa), a średnia twardość wgniatania była większa ($H_{IT}=11,87\pm0,43$ GPa) od wartości otrzymanych dla pojedynczej ścieżki laserowej [81]. Trudno było jednak również potwierdzić istotny wpływ LOC bez przetopienia na właściwości mechaniczne strefy $\varepsilon+\gamma'$ w przypadku wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych [80]. Biorąc pod uwagę, że wyznaczone moduły wgniatania w strefie $\varepsilon+\gamma'$ były nawet większe od zmierzonych (157 GPa) [94] lub obliczonych (w przedziale 161,5-197 GPa) [94-98, 111] przez innych autorów dla fazy γ' , mogło to wskazywać na znaczny udział azotków żelaza γ' w tej strefie. Stąd porowatość strefy $\varepsilon+\gamma'$, wytworzonej na drodze azotowania gazowego w pracy [81], musiała być stosunkowo mała.

Średnie zmierzone wartości modułu wgniatania i twardości Vickersa w SWC (Tablica 6.7) były prawie takie same w przypadku zarówno LOC bez widocznych oznak przetopienia ($E_{IT}=242,92\pm32,62$ GPa, $HV_{IT}=866,53\pm42,35$), jak też LOC z przetopieniem ($E_{IT}=240,61\pm9,02$ GPa, $HV_{IT}=887,27\pm72,12$). Jednocześnie osiągnięte wartości w przypadku wytwarzania ścieżek wielokrotnych [80] były mniejsze ($E_{IT}=199,06\pm28,80$ GPa, $HV_{IT}=658,5\pm56,68$). Mogło to wynikać z gorszych warunków odprowadzania ciepła

i mniejszej szybkości chłodzenia w tej strefie podczas wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych z dużym stopniem ich zachodzenia na siebie. Uśrednione właściwości nanomechaniczne SP (Tablica 6.7) pojedynczej ścieżki laserowej ($E_{IT}=235,56\pm 8,46$ GPa, $HV_{IT}=727,87\pm 38,12$) były gorsze w porównaniu z tymi zmierzonymi w SWC. Przyczyną takiej sytuacji mogła być obecność gruboiglastego martenzytu azotowego i gorsze warunki odprowadzania ciepła w SP (mniejsza szybkość chłodzenia).

Uśrednione właściwości nanomechaniczne wyznaczono również dla strefy dyfuzyjnej składającej się z sorbitu azotowego z wydzieleniami fazy γ' (Tablica 6.7). W przypadku modułu wgniatania E_{IT} obliczenie jego średniej wartości wydawało się być uzasadnione z powodu w przybliżeniu stałych wartości modułu zmierzonych w funkcji odległości od powierzchni. Średnie wartości E_{IT} strefy dyfuzyjnej w warstwie azotowanej gazowo, warstwie azotowanej gazowo po LOC bez przetopienia i warstwie azotowanej gazowo po LOC z przetopieniem były zbliżone i wynosiły odpowiednio $235,66 \pm 13,32$, $249,12 \pm 15,42$ i $241,64 \pm 21,64$ GPa. Obliczenia uśrednionej twardości Vickersa w strefie dyfuzyjnej o strukturze sorbitu azotowego z wydzieleniami fazy γ' nie mogły zostać w pełni zaakceptowane ze względu na stopniowy spadek wartości HV_{IT} w kierunku rdzenia stali. W następstwie LOC część strefy dyfuzyjnej była hartowana laserowo, w związku z czym obszar występowania tej strefy zmniejszał się. Było to widoczne zwłaszcza w warstwie poddanej laserowej obróbce cieplnej z przetopieniem. W tym przypadku strefa wpływu ciepła była bardzo duża, a strefa dyfuzyjna została najbardziej zredukowana. W konsekwencji uśredniona twardość Vickersa pozostałej części strefy dyfuzyjnej była stosunkowo mała ($HV_{IT}=443,85\pm 75,61$). Różnice w grubości strefy dyfuzyjnej były mniejsze dla warstwy azotowanej gazowo i warstwy azotowanej gazowo poddanej LOC bez przetopienia. W związku z tym obliczone średnie wartości twardości Vickersa były zbliżone (odpowiednio: $525,43\pm 76,96$ i $523,86\pm 106,47$). Oczywiście uśrednione właściwości nanomechaniczne podłoża stalowego (42CrMo4) z mikrostrukturą zawierającą sorbit były podobne, niezależnie od zastosowanej obróbki powierzchniowej (Tablica 6.7). Średnie wartości E_{IT} wahały się od $241,64\pm 10$ GPa pod warstwą azotowaną poddaną LOC bez przetopienia i $247,06\pm 11$ GPa pod warstwą azotowaną gazowo do $255,24\pm 27$ GPa pod warstwą azotowaną laserowo modyfikowaną z przetopieniem. Średnie wartości HV_{IT} wynosiły odpowiednio: $350,13\pm 6,3$, $355,09\pm 23$ i $368,67\pm 20$ GPa.

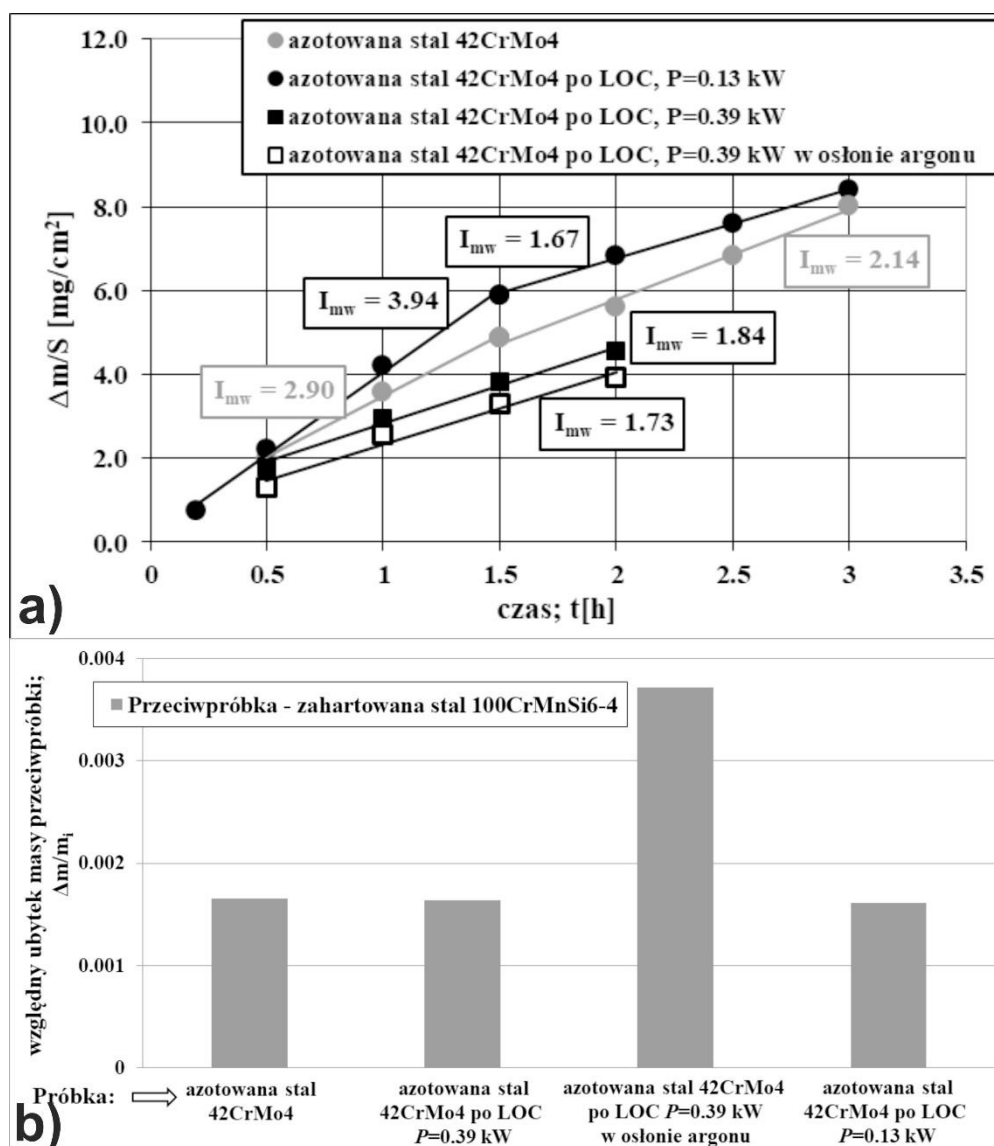
6.6 ODPORNOŚĆ NA ZUŻYCIU PRZEZ TARCIE

Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono zarówno na próbkach walcowych [79], jak i na próbkach o kształcie pierścienia [86]. Metodykę badań szczegółowo opisano w rozdziale 5.4.7. W przypadku próbek walcowych testom poddano: warstwę azotowaną gazowo (wg wariantu Ia), laserowo modyfikowaną bez przetopienia warstwę azotowaną ($P=0,13$ kW; $v_l=2,02$ m·min⁻¹; $O=72\%$) oraz dwie laserowo modyfikowane z przetopieniem warstwy azotowane ($P=0,39$ kW; $v_l=2,02$ m·min⁻¹; $O=86\%$) z zastosowaniem osłony argonu i bez tej osłony podczas LOC [79]. Testy, prowadzone pod obciążeniem $F=49$ N, trwały od 2 do 3 h, a zależało to od czasu potrzebnego do osiągnięcia zużycia ustalonego, podczas którego zmiany ubytku masy próbki na jednostkę powierzchni zmieniają się liniowo w czasie. Wyniki badań zaprezentowano na rysunku 6.52.

Ocena zużycia przeprowadzona przy pomocy wyznaczonych wskaźników intensywności zużycia masowego (I_{mw}) wykazała zwiększenie odporności na zużycie wszystkich laserowo modyfikowanych warstw azotowanych w porównaniu do warstwy wyłącznie azotowanej gazowo (Rys. 6.52a). Obliczone wartości wskaźnika I_{mw} zaznaczono na rysunku 6.52a i zestawiono w tabelicy 6.8. Im mniejsza była wartość wskaźnika I_{mw} , tym lepsze właściwości tribologiczne charakteryzowały próbkę.

Tablica 6.8. Obliczone wartości wskaźnika intensywności zużycia masowego I_{mw} w zależności od zastosowanej obróbki [79]

Rodzaj obróbki	Moc wiązki laserowej P [kW]	Szybkość skanowania v_l [m/min]	Stopień zachodzenia ścieżek O [%]	Wskaźnik intensywności zużycia masowego I_{mw} [mg·cm ⁻² ·h ⁻¹]
Azotowanie gazowe	-	-	-	2.14
Azotowanie gazowe i LOC bez przetopienia	0.13	2.02	72	1.67
Azotowanie gazowe i LOC z przetopieniem	0.39		86	1.84
Azotowanie gazowe i LOC z przetopieniem w osłonie argonu				1.73



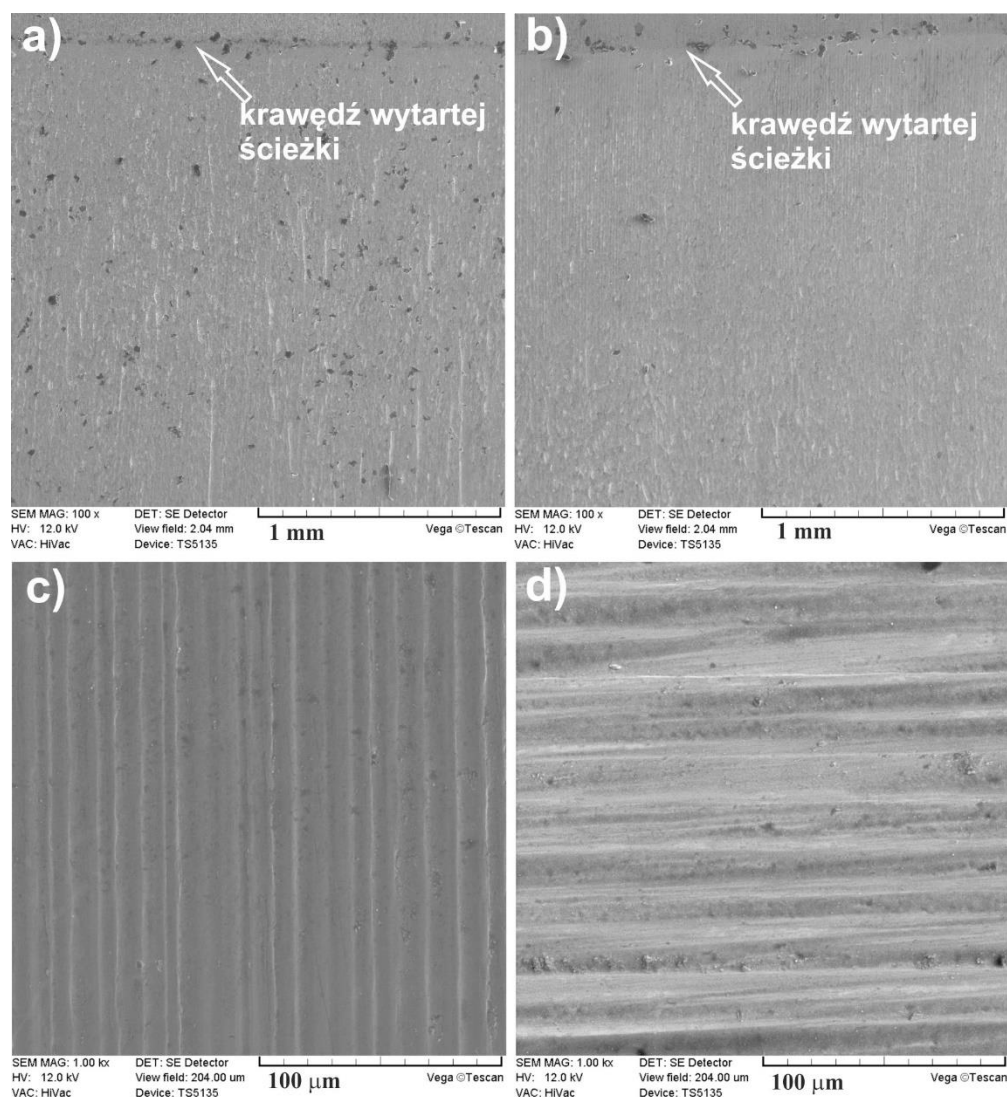
Rys. 6.52. Wyniki testów zużycia wytworzonych na próbkach walcowych warstw: azotowanej i azotowanej poddanej różnym wariantom LOC: ubytek masy próbek na jednostkę powierzchni w funkcji czasu testu (a), względny ubytek masy przeciwpróbek po 2 h testu (b) [79]

Dla warstw azotowanych poddanych obróbce laserowej z przetopieniem, niezależnie od tego, czy stosowano osłonę argonu, zużycie ustalone osiągnano po 0,5 h testu. W przypadku warstw ze strefą związków, czyli warstwy azotowanej i warstwy azotowanej poddanej obróbce laserowej bez przetopienia, zużycie ustalone występowało dopiero po 1,5 h. Prawdopodobnie było to spowodowane obecnością kruchej i bardziej porowatej fazy ϵ tuż przy powierzchni. Najmniejszym wskaźnikiem intensywności zużycia masowego, a zatem

największą odpornością na zużycie przez tarcie, charakteryzowała się próbka poddana azotowaniu i LOC bez przetopienia.

Określano też względny ubytek masy przeciwpróbek współpracujących z wytworzonymi warstwami powierzchniowymi po 2 h testu. Wyniki pokazano na rysunku 6.52b. nie zaobserwowano dużych różnic w wartościach $\Delta m/m_i$ poza przeciwpróbką współpracującą z laserowo przetopioną warstwą azotowaną w osłonie argonu. Przyczyną tych małych różnic we względnym ubytku masy mogła być znacznie większa powierzchnia tarcia przeciwpróbek w porównaniu z próbkami. Stąd te różnice były trudne do ujawnienia. Nieoczekiwane zwiększenie wartości $\Delta m/m_i$ w przypadku przeciwpróbki współpracującej z próbką poddaną azotowaniu i laserowemu przetopieniu w osłonie argonu było trudne do wytłumaczenia. Prawdopodobnie wynikało to z intensywnego zużycia przeciwpróbki podczas docierania.

Zużyte powierzchnie badanych warstw pokazano na obrazach SEM na rysunku 6.53. W pobliżu krawędzi zużytych obszarów typowa warstwa azotowana (Rys. 6.53a) oraz warstwa azotowana poddana obróbce laserowej bez przetopienia (Rys. 6.53b) wykazywały oznaki intensywnego zużycia ściernego, przyjmujące kształt płytkich rowków. W tych obszarach na zużytych powierzchniach występowała strefa związków z azotkami żelaza. Jednak zwiększeniu odległości od krawędzi wytartej wskutek zużycia ścieżki towarzyszyło pojawienie się oczywistych oznak silnego odkształcenia plastycznego. Obszary te odpowiadały większym głębokościom wytartej ścieżki, charakterystycznych dla obszaru pod strefą związków. Charakterystyczne dla warstwy azotowanej poddanej obróbce laserowej bez przetopienia było to, że zużyta powierzchnia wydawała się mniej porowata blisko krawędzi wytartej ścieżki. Jednocześnie mniej wyraźne były oznaki odkształcenia plastycznego pod strefą związków. Mogło to być spowodowane LOC, która skutkowałą zmniejszeniem porowatości fazy ϵ , a także obecnością pewnej ilości martenzytu pod strefą związków, co utrudniało odkształcenia plastyczne. Taka sytuacja była przyczyną poprawy odporności na zużycie warstwy azotowanej w wyniku zastosowania LOC bez przetopienia. W przypadku warstw azotowanych poddanych obróbce laserowej z przetopieniem zaobserwowano jedynie płytkie rowki na zużytych powierzchniach, niezależnie od tego, czy zastosowano osłonę argonu (Rys. 6.53d), czy nie (Rys. 6.53c).

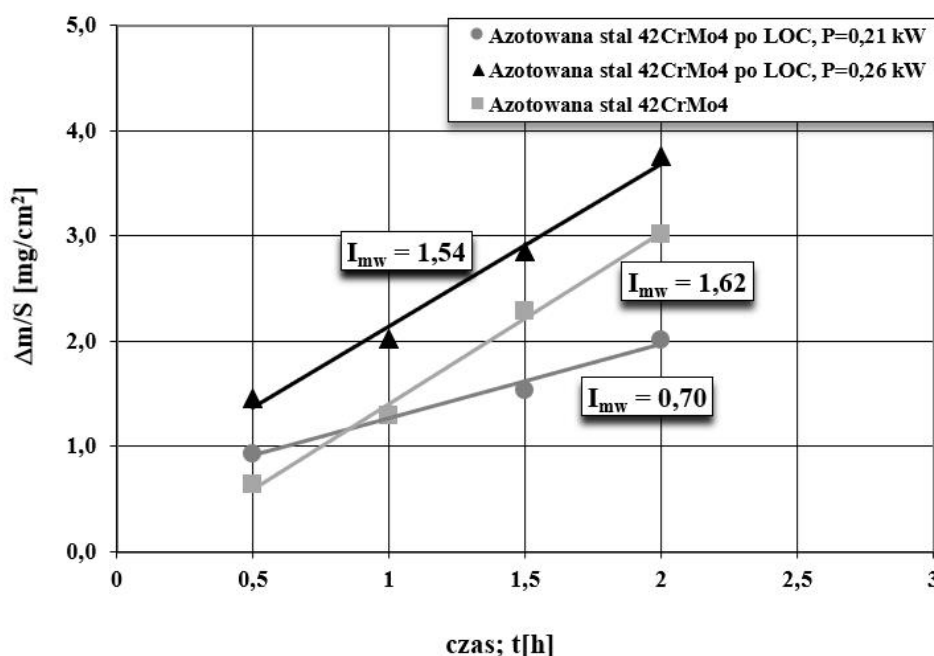


Rys.6.53. Zużyte powierzchnie badanych próbek: warstwa azotowana gazowo (a), warstwa azotowana poddana obróbce laserowej bez przetopienia (b), laserowo przetopiona warstwa azotowana bez osłony argonu (c) i laserowo przetopiona warstwa azotowana w osłonie argonu (d) [79]

Badania odporności na zużycie przez tarcie przeprowadzono też na warstwach powierzchniowych wytworzonych na próbkach o kształcie pierścienia [86]. Do badań wytypowano wytworzoną na stali 42CrMo4 warstwę azotowaną gazowo zgodnie z wariantem Ib oraz dwie warstwy hybrydowe wytworzone na tej samej stali: warstwę azotowaną gazowo poddaną LOC z częściowym przetopieniem strefy związków ($P=0,21$ kW; $v_t=2,88$ m·min⁻¹; $O=86\%$) oraz z całkowitym przetopieniem strefy związków ($P=0,26$ kW; $v_t=2,88$ m·min⁻¹; $O=86\%$). Podczas tej serii badań przeciwpróbkę stanowiła płytka z węgla spiekane S20S, a obciążenie wynosiło $F=147$ N. Testy prowadzono w czasie 2h, a ocenę zużycia

przeprowadzano na podstawie wyznaczonych wskaźników intensywności zużycia I_{mw} . Im mniejszą wartość I_{mw} uzyskiwano, tym lepsza były właściwości tribologiczne badanej warstwy powierzchniowej. Czas trwania testu zależał od czasu potrzebnego do osiągnięcia zużycia ustalonego, czyli liniowych zmian ubytku masy przypadającego na jednostkową powierzchnię tarcia w czasie.

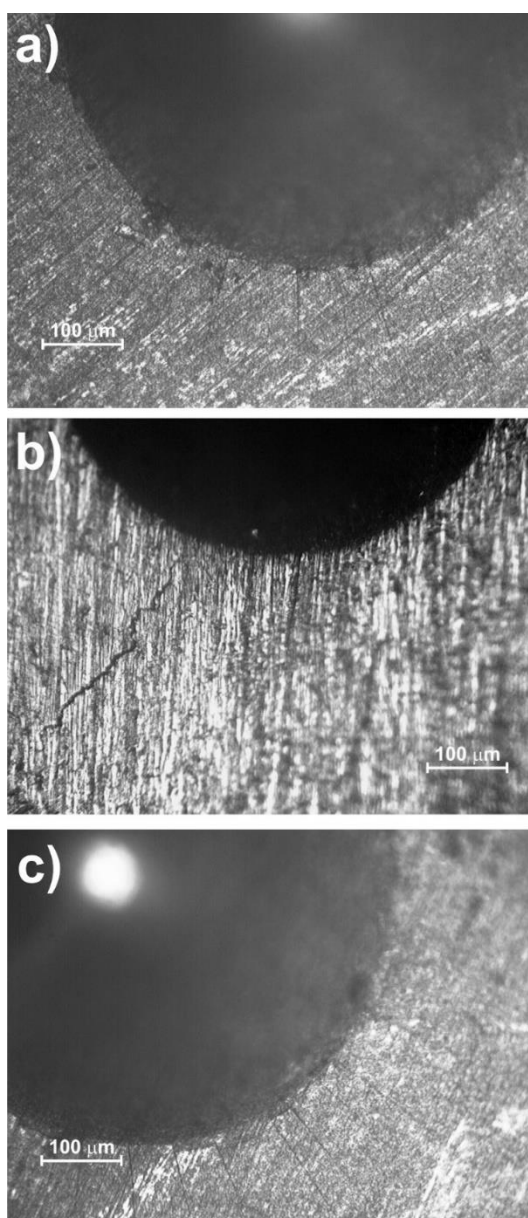
Wyniki badań przedstawiono na rysunku 6.54 [86]. Zaobserwowano korzystny wpływ laserowej obróbki cieplnej na właściwości tribologiczne warstwy azotowanej. We wszystkich analizowanych przypadkach zużycie ustalone uzyskano po 0,5 h testu. Ocena dokonana przy pomocy wskaźnika intensywności zużycia masowego I_{mw} wykazała zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie obu warstw hybrydowych, czyli warstw azotowanych modyfikowanych laserowo, w porównaniu do wyłącznie azotowanej stali 42CrMo4. Największą odpornością na zużycie charakteryzowała się warstwa hybrydowa wytworzona w wyniku azotowania i LOC z częściowym przetopieniem strefy związków przy mocy wiązki $P=0,21$ kW. Dla warstwy tej otrzymano najmniejszą wartość wskaźnika intensywności zużycia masowego ($I_{mw}=0,70$ $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). Przyczyną takiej sytuacji mogła być zmodyfikowana laserowo strefa związków o mniejszej porowatości.



Rys. 6.54. Wyniki testów zużycia wytworzonych na próbkach o kształcie pierścienia warstw: azotowanej i azotowanej poddanej różnym wariantom LOC [86]

6.7 KOHEZJA WYTWORZONYCH WARSTW

Badano kohezję warstw powierzchniowych wytworzonych na stali 42CrMo4 na próbkach walcowych [79]. Do tego celu zastosowano typowy test twardości metodą Rockwella w skali C. Ocenę kohezji przeprowadzono zgodnie z normą VDI 3198 [104]. Obrazy otrzymanych odcisków obserwowano przy pomocy mikroskopu świetlnego i pokazano na rysunku 6.55.



Rys.6.55. Powierzchnia badanych warstw po teście Rockwella C (wzorce HF1): warstwa azotowana gazowo zgodnie z wariantem Ia (a), warstwa azotowana po LOC z przetopieniem w osłonie argonu (b) i warstwa azotowana po LOC bez przetopienia (c) [79]

Badania przeprowadzono na warstwie azotowanej gazowo zgodnie z wariantem Ia (Rys. 6.55a), warstwie azotowanej poddanej obróbce laserowej z przetopieniem w osłonie argonu (Rys. 6.55b) oraz warstwie azotowanej poddanej obróbce laserowej bez przetopienia (Rys. 6.55c). Szczegółowe parametry azotowania i LOC podano wcześniej. Dla wszystkich badanych warstw otrzymano idealną kohezję zgodną z wzorcem HF1. Występowały jedynie cienkie i krótkie promieniowe pęknięcia na obwodzie odcisków otrzymanych na powierzchniach, na których występowała strefa związków (Rys. 6.55a i 6.55c). Obrazy OM tych odcisków ewidentnie były zgodne z wzorcem HF1. Odcisk widoczny na powierzchni przetopionej wiązką lasera (Rys. 6.55b) odpowiadał wzorcowi HF1. Obraz z mikroskopu świetlnego wskazywał także na pojedyncze promieniowe pęknięcia na obwodzie odcisku.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania potwierdziły tezy pracy. W wyniku realizacji celu pracy wytworzono na stali konstrukcyjnej 42CrMo4 warstwy hybrydowe o korzystnych właściwościach użytkowych z zastosowaniem regulowanego azotowania gazowego oraz laserowej obróbki cieplnej. Główne efekty przeprowadzonych badań są następujące:

- Dobrano odpowiednie parametry laserowej obróbki cieplnej umożliwiające wytwarzanie laserowo modyfikowanych warstw azotowanych zarówno z przetopieniem, jak i bez przetopienia.
- Wytworzono modyfikowane laserowo warstwy azotowane charakteryzujące się zwiększoną twardością i zwiększoną odpornością na zużycie przez tarcie w porównaniu z warstwami azotowanymi.
- Dzięki laserowej obróbce cieplnej warstwy azotowanej bez przetopienia otrzymano zmodyfikowaną mikrostrukturę i korzystniejsze właściwości strefy związków, a zwłaszcza strefy azotków ϵ -Fe₂₋₃N, która charakteryzowała się większą zwartością i mniejszą porowatością, co skutkowało zwiększeniem twardości i modułu Younga.

Wnioski szczegółowe są następujące:

- W wyniku regulowanego azotowania gazowego poprzedzonego ulepszeniem cieplnym wytworzono na stali 42CrMo4 warstwy azotowane o kontrolowanym składzie fazowym ze strefą związków i strefą dyfuzyjną (azotowania wewnętrznego).
- Mikrostruktura po regulowanym azotowaniu zgodnie z wariantami Ia i Ib składała się ze strefy związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ o grubości ok. 20 μm i strefy dyfuzyjnej, zawierającej sorbit azotowy z wydzieleniami fazy γ' . Regulowane azotowanie według wariantu II powodowało zmniejszenie grubości całej strefy związków $\epsilon+(\epsilon+\gamma')$ do ok. 8 μm ze znacznym ograniczeniem grubości strefy azotków ϵ .
- Laserowa obróbka cieplna warstw azotowanych z przetopieniem wymagała stosowania gazu osłonowego (argonu). W przeciwnym wypadku na powierzchni po LOC obserwowano cienką warstwę tlenków.
- Laserowa obróbka cieplna bez przetopienia nie wymagała stosowania gazu osłonowego. Stosunkowo krótki czas oddziaływania wiązki laserowej generującej

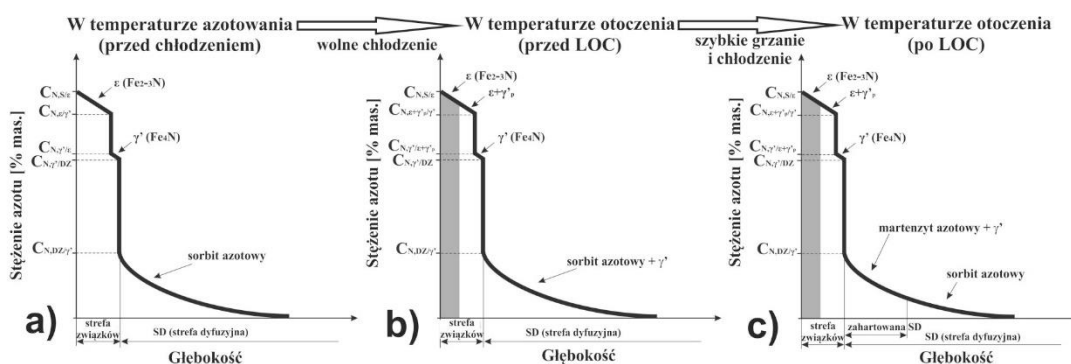
podwyższoną temperaturę przy pewnej odporności strefy związków (azotków żelaza) na utlenianie nie powodował utleniania strefy przypowierzchniowej.

- Mikrostruktura warstwy hybrydowej azotowanej gazowo i laserowo modyfikowanej bez przetopienia składała się ze strefy związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ o zmodyfikowanej morfologii, głównie w przypadku fazy ε (bardziej zwartej i mniej porowatej), strefy wpływu ciepła (czyli częściowo zahartowanej strefy dyfuzyjnej) z martenzytem azotowym i ewentualnymi wydzieleniami fazy γ' oraz strefy dyfuzyjnej niepoddanej laserowej modyfikacji z sorbitem azotowym i wydzieleniami azotków γ' . W niektórych przypadkach dochodziło do częściowego przetopienia strefy związków.
- Mikrostruktura warstwy hybrydowej azotowanej gazowo i laserowo modyfikowanej z przetopieniem w osłonie argonu składała się ze strefy przetopionej (SP) z gruboiglastym martenzytem azotowym, strefy wpływu ciepła (SWC) z drobnoiglastym martenzytem azotowym i ewentualnymi wydzieleniami fazy γ' oraz strefy dyfuzyjnej niepoddanej laserowej modyfikacji z sorbitem azotowym i wydzieleniami fazy γ' .
- Modelowanie wymiarów pojedynczych ścieżek laserowych (ich głębokości i szerokości) za pomocą metod numerycznych posłużyło do przewidywania efektów oddziaływania promieniowania laserowego na mikrostrukturę warstwy azotowanej, a przede wszystkim do określenia parametrów obróbki laserowej przeprowadzanej przy pomocy ścieżek wielokrotnych, które umożliwiały laserową modyfikację z przetopieniem lub bez przetopienia całej powierzchni azotowanych próbek w celu przeprowadzenia badań odporności na zużycie przez tarcie.
- Przyjęte w modelowaniu wymiarów pojedynczych ścieżek zależności (6.1) i (6.2) dobrze odzwierciedlały dane doświadczalne, a więc wyniki pomiarów głębokości i szerokości strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła w funkcji zastosowanej mocy wiązki laserowej dla różnych szybkości skanowania wiązką.
- Podstawowe parametry obróbki laserowej wpływające na mikrostrukturę pojedynczych ścieżek laserowych to moc wiązki P , szybkość skanowania v_l i średnica wiązki d . W przypadku wytwarzania wielokrotnych ścieżek laserowych istotnym parametrem obróbki jest dodatkowo stopień zachodzenia ścieżek O .

- Głębokości strefy przetopionej i strefy wpływu ciepła otrzymywane podczas laserowej modyfikacji warstw azotowanych można skutecznie przewidywać także z zastosowaniem modelu Asby'ego i Esterlinga, umożliwiającego określenie rozkładu temperatury na przekroju warstwy azotowanej poddanej laserowej obróbce cieplnej.
- Mikrotwardość warstw azotowanych poddawanych laserowej modyfikacji bez przetopienia nieznacznie zwiększała się w strefie związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ i była wyraźnie większa w strefie wpływu ciepła (zahartowanej części strefy dyfuzyjnej) w porównaniu do warstw azotowanych.
- Mikrotwardość warstw azotowanych poddawanych laserowej modyfikacji z przetopieniem zwiększała się wyraźnie w strefie przetopionej (SP) i strefie wpływu ciepła (SWC) wskutek ich laserowego hartowania, przy czym w przypadku stosowania większych mocy wiązki laserowej w SP przy powierzchni obserwowano dość znaczne spadki mikrotwardości spowodowane gorszymi warunkami odprowadzenia ciepła i wynikającą z tego mniejszą szybkością chłodzenia.
- Właściwości nanomechaniczne (twardość wgniatania H_{IT} i moduł Younga E_{IT}) warstw azotowanych poddawanych laserowej modyfikacji bez przetopienia wyraźnie zwiększały się w strefie związków $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$, a zwłaszcza w strefie azotków ε , co potwierdzało korzystne zmiany w mikrostrukturze tej strefy (mniejsza porowatość). Dotyczyło to przede wszystkim wytworzonych wielokrotnych ścieżek laserowych, które mają znacznie większy potencjał aplikacyjny, niż pojedyncze ścieżki. Obserwowano też zwiększenie twardości H_{IT} w strefie wpływu ciepła (zahartowanej części strefy dyfuzyjnej) w porównaniu do warstw azotowanych przy porównywalnym z warstwą azotowaną module Younga E_{IT} .
- Właściwości nanomechaniczne (twardość wgniatania H_{IT} i moduł Younga E_{IT}) warstw azotowanych poddawanych laserowej modyfikacji z przetopieniem wyraźnie zmieniały się w porównaniu z warstwą azotowaną. Obserwowano znaczne zwiększenie modułu Younga E_{IT} w strefie przetopionej w porównaniu do strefy związków występującej przy powierzchni po azotowaniu. Przetopienie powodowało bowiem zanik porowatej strefy ε i wytworzenie struktury martenzytycznej bez tego typu defektów. Średnia twardość wgniatania H_{IT} strefy przetopionej była zwykle

mniej w porównaniu ze strefą wpływu ciepła z powodu gorszych warunków chłodzenia przy powierzchni.

- Najmniejszymi wskaźnikami intensywności zużycia masowego, a zatem największą odpornością na zużycie przez tarcie, charakteryzowały się warstwy hybrydowe wytwarzane na drodze azotowania gazowego i laserowej modyfikacji bez przetopienia lub z częściowym przetopieniem strefy związków. Jednocześnie warstwy hybrydowe wytwarzane na drodze azotowania gazowego i laserowej modyfikacji z przetopieniem zazwyczaj także osiągały większą odporność na zużycie, niż warstwy wyłącznie azotowane.
- Wszystkie warstwy hybrydowe, niezależnie od tego, czy laserowa obróbka cieplna po azotowaniu była przeprowadzana z przetopieniem, czy bez przetopienia, charakteryzowały się idealną kohezją.
- Wytwarzanie laserowo modyfikowanych warstw azotowanych bez przetopienia (schemat na Rys. 6.56), które charakteryzowały się największą odpornością na zużycie przez tarcie i nie wymagały stosowania gazu osłonowego podczas obróbki laserowej, jest bardzo trudne przy zastosowanych parametrach tej obróbki ze względu na bardzo mały przedział możliwych wartości mocy wiązki laserowej. Moc ta powinna mieścić się w zakresie od P_{0SWC} do P_{0SP} , co wykazało modelowanie wymiarów pojedynczych ścieżek. Być może w przyszłości należałoby rozważyć zmianę średnicy wiązki laserowej lub drastyczną zmianę szybkości skanowania wiązką w celu łatwiejszego doboru pozostałych parametrów obróbki laserowej dla wytwarzania takich warstw hybrydowych.



Rys.6.56. Schemat stężenia azotu i mikrostruktury w warstwie azotowanej gazowo i laserowo modyfikowanej bez przetopienia: stan w temperaturze azotowania (a), w temperaturze otoczenia po azotowaniu (b) i w temperaturze otoczenia po azotowaniu i LOC (c) [80]

LITERATURA

- [1] K. Przybyłowicz, Metaloznawstwo, Warszawa: Naukowo-Techniczne, 1999.
- [2] L. A. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Warszawa: Naukowo-Techniczne, 2002.
- [3] D. Pye, Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing, Ohio: ASM International, 2003.
- [4] E. J. Mittemeijer, Fundamentals of nitriding and nitrocarburizing in *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ASM International, 2013, pp. 619-646.
- [5] J. Michalski, P. Wach, J. Tacikowski, J. Ratajski, Wpływ kontroli i regulacji potencjału azotowego w okresie nagrzewania na tworzenie się warstw azotowanych w stalach stopowych, *Inżynieria Materiałowa* 5 (2006) 1125-1127
- [6] M. Schneider, M. Chatterjee, Introduction to Surface Hardening of Steels in *Steel Heat Treating Fundamentals and Processes*, ASM International, 2013, pp. 389-398.
- [7] I. Altinsoy, K. G. Onder, F. G. Celebi Efe, C. Bindal, Gas nitriding behaviour of 34CrAlNi7 nitriding steel, *Acta Physica Polonica A* 125 (2014) 414-416
- [8] J. Michalski, P. Wach, T. Tacikowski, M. Betiuk, K. Burdyński, S. Kowalski, A. Nakonieczny, Contemporary industrial application of nitriding and its modification, *Materials and Manufacturing Processes* 24 (2009) 855-858
- [9] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, E. Lunarska, H. Baum, Formation of single-phase layer of γ' - nitride in controlled gas nitriding, *Metal Science and Heat Treatment* 47 (2005) 516-519
- [10] P. Wach, J. Michalski, J. Tacikowski, S. Kowalski, M. Betiuk, Gazowe azotowanie i jego odmiany w przemysłowych zastosowaniach, *Inżynieria materiałowa* 6 (2008) 808-811
- [11] L. Małdziński, J. Tacikowski, Concept of an economical and ecological process of gas nitriding of steel. *Harterei-Technische-Mitteilungen* 61(6) (2006) 295-302
- [12] M. Yang, R. D. Sisson Jr., Alloy Effects on the Gas Nitriding Process, *Journal of Materials Engineering and Performance* 23(12) (2014) 4181-4186
- [13] M. Somers, Nitriding and Nitrocarburizing; Current Status and Future Challenges in *DTU Library*, Chennai, India, 2013.
- [14] M. Keddam, M. Djeghlal, L. Barrallier, A diffusion model for simulation of bilayer growth (ϵ/γ') of nitrided pure iron, *Materials Science and Engineering A* 378 (2004) 475-478
- [15] H. Du, J. Agren, Theoretical Treatment of Nitriding and Nitrocarburizing of Iron, *Metallurgical and Materials Transactions, A* 27(4) (1996) 1073-1080

- [16] M. Sommers i E. J. Mittemeijer, Layer-growth kinetics on gaseous nitriding of pure iron: evolution of diffusion coefficients for nitrogen in iron nitrides, *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (1995) 57-74
- [17] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, Porównanie i cechy wspólne atmosfer azotujących w nowoczesnych procesach azotowania gazowego., *Inżynieria materiałowa* 5 (2005) 459-462
- [18] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, J. Ratajski, Controlled gas nitriding of 40HMJ and 38HMJ steel grades with the formation of nitrided cases with and without the surface compound layer, composed of iron nitrides, *Maintenance Problems* 2 (2006) 43-52
- [19] B. Schwartz, H. Goehring, S. R. Meka, R. E. Schacherl, E. J. Mittemeijer, Pore formation upon nitriding iron and iron-based alloys: The role of alloying elements and grain boundaries, *Metallurgical and Materials Transactions A* 45A (2014) 6173-6186
- [20] B. Wang, W. Fu, F. Dong, G. Jin, W. Feng, Z. Wang, S. Sun, Significant acceleration of nitriding kinetics in pure iron by pressurized gas treatment, *Materials and Design* 85 (2015) 91-96
- [21] B. Wang, S. Sun, M. Guo, G. Jin, Z. Zhou, W. Fu, Study on pressurized gas nitriding characteristics for steel 38CrMoAlA, *Surface & Coatings Technology* 279 (2015) 60-64
- [22] J. Ratajski, Relation between phase composition of compound zone and growth kinetics of diffusion zone during nitriding of steel, *Surface & Coatings Technology* 203 (2009) 2300-2306
- [23] J. Dobrodziej, J. Łabędzka, M. Michalski, P. Wach, Method of simulation of three-component atmospheres in the control system of the gas nitriding processes, *Problemy Eksploatacyjne* 3 (2009) 39-55
- [24] J. Ratajski, T. Suszko, Modeling of the nitriding process, *Journal of Materials Processing Technology* 195 (2008) 212-217
- [25] R. Olik, J. Ratajski, T. Suszko, J. Dobrodziej, D. Lipiński, J. Michalski, Projektowanie i monitorowanie procesu azotowania gazowego, *Problemy eksploatacji* 1 (2009) 145-156
- [26] T. Bell, V. Korotchenko, S.P. Evans, Controlled nitriding, Conference materials, International Symposium of Heat Treatment of Metals "Intherm 73, London 1973
- [27] L. Małdziński, K. Ostrowska, P. Okuniewicz, A. Hofman, J. Kowalska, Zużycie i emisja gazów technicznych w procesie regulowanego azotowania gazowego ZeroFlow oraz w dotychczas stosowanych procesach, *Piece Przemysłowe i Kotły* 1-2 (2014) 8-14
- [28] L. Małdziński, J. Tacikowski, ZeroFlow gas nitriding of steels, in *Thermochemical Surface Engineering of Steels Improving Materials Performance*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015, pp. 459-483.

- [29] J. Michalski, J. Tacikowski, P. Wach, J. Ratajski, G. Mońka, A. Nakonieczny, Azotowanie gazowe stali stopowych z i bez przypowierzchniowej warstwy azotków żelaza, *Inżynieria Materiałowa* 4 (2010) 1100-1103
- [30] J. Michalski, K. Burdyński, P. Wach, Z. Łataś, Nitrogen availability of nitriding atmosphere in controlled gas nitriding processes, *Archives of Metallurgy and Materials* 60 (2015) 748-754
- [31] J. Michalski, E. Wołowicz-Korecka, A study of parameters of nitriding processes. Part 1, *Metal Science and Heat Treatment* 61 (2019) 183-190
- [32] M. Ogórek, Z. Skuza, T. Frączek, Charakterystyka azotowania jonowego z zastosowaniem ekranu aktywnego trudnoazotujących się materiałów metalicznych, *Systemy Wspomagania w Inżynierii Produkcji* 7 (2018) 228-238
- [33] M. D. Conci, A. C. Bozzi, A. R. Franco Jr., Effect of plasma nitriding potential on tribological behaviour of AISI D2 cold-worked steel, *Wear* 317 (2014) 188-193
- [34] Y. Li, H. Xu, F. Zhu, L. Wang, Low temperature anodic nitriding of AISI 304 austenitic stainless steel, *Materials Letters* 128 (2014) 231-234
- [35] K. Chang, C. Kuo, Y. Chang, C. Chao, T. Liu, Effects of gas nitriding pressure on the formation of nanocrystalline AlN in plasma nitrided Fe-9Al-28Mn-1.8C alloy, *Surface & Coating Technology* 254 (2014) 313-318
- [36] M. Keddad, Surface modification of the pure iron by the pulse plasma nitriding: Application of a kinetic model, *Materials Science and Engineering A* 462 (2007) 167-173
- [37] E. Roliński, Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys, in *Thermochemical Surface Engineering of Steels Improving Materials Performance*, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2015, pp. 413-457.
- [38] M. F. Yan, Y. X. Wang, X. T. Chen, L. X. Guo, C. S. Zhang, Y. You, B. Bai, L. Chen, Z. Long, R. W. Li, Laser quenching of plasma nitrided 30CrMnSiA steel, *Materials and Design* 58 (2014) 154-160
- [39] T. Frączek, M. Olejnik, A. Tokarz, Evolution of plasma nitriding efficiency of titanium alloys for medical application, *Metalurgija* 48(2) (2009) 83-86
- [40] J.R. Sobiecki, T. Wierzchoń, J. Rudnicki, The influence of glow discharge nitriding, oxynitriding and carbonitriding on surface modification of Ti-1Al-1Mn titanium alloy, *Vacuum* 64 (2002) 41-46
- [41] M. Ogórek, Z. Skuza, T. Frączek, The efficiency of ion nitriding of austenitic stainless steel 304 using the "Active screen", *Metalurgija* 54(1) (2015) 147-150
- [42] C. Alves Jr., E. F. da Sila, A. E. Martinelli, Effect of workpiece geometry on the uniformity of nitride layers, *Surface & Coatings Technology* 139 (2001) 1-5

- [43] J.R. Sobiecki, A. Patejuk, Z. Bogdanowicz, S. Kowalczyk, Selected mechanical properties of glow discharge nitrided austenitic steel, *Materials Science and Engineering A* 382 (2004) 198–202
- [44] T. Frączek, M. Ogórek, Z. Skuza, R. Prusak, Mechanism of ion nitriding of 316L austenitic steel by active screen method in a hydrogen-nitrogen atmosphere, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 109 (2020) 1357–1368
- [45] S. Li, S. Hu, A. Hee, Y. Zhao, Surface modification of a Ti₂AlC soft ceramic by plasma nitriding treatment, *Surface & Coating Technology* 281 (2015) 164-168
- [46] J. Wu, X. Ye, H. Li, J. Hu, A study of the influence of plasma post-oxidizing on the corrosion resistance, *Vacuum* 111 (2015) 110-113
- [47] J.J. Jasinski, Ł. Kurpaska, T. Frączek, M. Lubas, M. Sitarz, Structural Characterization of Fine γ' -Fe₄N Nitrides Formed by Active Screen Plasma Nitriding, *Metals* 10 (2020) 1656
- [48] B. Miao, Y. Chai, K. Wei, J. Hu, A novel duplex plasma treatment combining plasma nitrocarburizing and plasma nitriding, *Vacuum* 133 (2016) 54-57
- [49] A. Nishimoto, T. Fukube, T. Tanaka, Effect of surface deposits on nitriding layer formation of active screen plasma nitriding, *Materials Transactions* 57 (2016) 1811-1815
- [50] T. Frączek, M. Olejnik, J. Jasiński, Z. Skuza, Short-term low-temperature glow discharge nitriding of 316L austenitic steel, *Metalurgija* 50 (2011) 151-154
- [51] E. Skołek-Stefaniszyn, J. Kaminski, J. Sobczak, J. Wierzchoń, Modifying the properties of AISI 316L steel by glow discharge assisted low-temperature nitriding and oxynitriding, *Vacuum* 85 (2010) 164-169
- [52] P. Kula, E. Wołowiec, R. Pietrasik, K. Dybowski, B. Januszewicz, Non-steady state approach to the vacuum nitriding for tools, *Vacuum* 88(1) (2013) 1-7
- [53] E. Wołowiec, P. Kula, B. Januszewicz, M. Korecki, Mathematical modelling the low-pressure nitriding process, *Applied Mechanics and Materials* 421 (2013) 377-383
- [54] E. Wołowiec-Korecka, Modeling methods for gas quenching, low-pressure carburizing and low-pressure nitriding, *Engineering Structures* 177 (2018) 489-505
- [55] E. Wołowiec-Korecka, J. Michalski, B. Kucharska, Kinetic aspects of low-pressure nitriding process, *Vacuum* 155 (2018) 292-299
- [56] B. Major, Laser processing for surface modification by remelting and alloying of metallic system, In Yves Paleau, editor. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques.*, Elsevier, 2006.
- [57] P. Schaaf, Laser nitriding of metals, *Progress in Materials Science* 47 (2002) 1-161

- [58] E. Carpena, P. Schaaf, Laser nitriding of iron and aluminum, *Applied Surface Science* 186 (2002) 100-104
- [59] H. Man, M. Bai, F. Cheng, Laser diffusion nitriding of Ti–6Al–4V for improving hardness and wear resistance, *Applied Surface Science* 258 (2011) 436-441
- [60] A. Lisiecki, A. Kurc-Lisiecka, Kształtowanie właściwości warstw wierzchnich kompozytowych TMMC w procesie azotowania laserowego gazowego stopu tytanu Ti6Al4V, *Przegląd Spawalnictwa* 88 (2016) 15-19
- [61] J. Kusiński, Lasery i ich zastosowania w inżynierii materiałowej, Kraków: Wydawnictwo Naukowe "Akapit", 2000.
- [62] J. Kusiński, S. Kac, A. Kopia, A. Radziszewski, M. Rozmus-Górniewska, B. Major, L. Major, J. Marczak, A. Lisiecki, Laser modification of the materials surface layer-a review paper, *Bulletin of the Polish Academy of Science, Technical Science* 60(4) (2012) 711-728
- [63] T. Burakowski, T. Wierzchoń, Inżynieria powierzchni metali, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1995
- [64] M. Ashby, K. Esterling, The transformation hardening of steel surfaces by laser beams – I. Hypo-eutectoid steels, *Acta Metallurgica* 32 (1984) 1935-1948
- [65] P. Sun, S. Li, G. Yu, X. He, C. Zheng, W. Ning, Laser surface hardening of 42CrMo cast steel for obtaining a wide and uniform hardened layer by shaped beams, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 70 (2014) 787-796
- [66] W. Napadłek, T. Burakowski, Wybrane przykłady powierzchniowego teksturowania laserowego, *Inżynieria Materiałowa* 4 (2011) 633-636
- [67] A. Pertek, M. Kulka, Characterization of single tracks after laser surface modification of borided 41Cr4 steel, *Applied Surface Science* 205 (2003) 137–142
- [68] M. Kulka, A. Pertek, Microstructure and properties of borided 41Cr4 steel after laser surface modification with re-melting, *Applied Surface Science* 214 (2003) 278–288
- [69] M. Kulka, A. Pertek, Laser surface modification of carburized and borocarbided 15CrNi6 steel, *Materials Characterization* 58 (2007) 461–470
- [70] M. Kulka, A. Pertek, Microstructure and properties of borocarbided 15CrNi6 steel after laser surface modification, *Applied Surface Science* 236 (2004) 98–105
- [71] M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek, A. Piasecki, Microstructure and properties of borocarbided and laser-modified 17CrNi6-6 steel, *Optics & LaserTechnology* 44 (2012) 872–881
- [72] M. Kulka, A. Pertek, N. Makuch, The importance of carbon concentration–depth profile beneath iron borides for low-cycle fatigue strength, *Materials Science and Engineering A* 528 (2011) 8641– 8650

- [73] A. Pertek, M. Kulka, Microstructure and properties of nitrided 40HM steel after laser surface modification, *Inżynieria Materiałowa* 3 (2004) 629-632
- [74] Z. Garczyński, A. Karpiuk, S. Ziółkiewicz, Badania wpływu obróbki laserowej i azotowania na własności warstwy wierzchniej próbek ze stali WCL, *Obróbka Plastyczna Metali* 2 (2006) 59-63
- [75] E. Colombini, R. Solo, G. Parigi, P. Veronesi, G. Poli, Laser Quenching of Ionic Nitrided Steel: Effect of Process Parameters on Microstructure and Optimization, *Metallurgical and Materials Transactions A* 45A (2014) 5562-5573
- [76] Y. X. Wang, M. F. Yan, B. Li, L. X. Guo, C. S. Zhang, Y. X. Zhan, B. Bai, L. Chen, Z. Long, R.W. Li, Surface Properties of Low Alloy Steel Treated by Plasma Nitrocarburizing prior to Laser Quenching Process, *Optics & Laser Technology* 67 (2015) 57-64
- [77] V. Korotkov, Wear resistance of carbon steel with different types of hardening, *Journal of Friction and Wear* 2 (2015) 196-200
- [78] O. Chudina, Modifying the steel surface by laser heating, *Welding International* 31 (2017) 233-237
- [79] M. Kulka, D. Panfil, J. Michalski, P. Wach, The effects of laser surface modification on the microstructure and properties of gas-nitrided 42 CrMo4 steel, *Optics & Laser Technology* 82 (2016) 203-219
- [80] D. Panfil, M. Kulka, J. Michalski, P. Wach, D. Przystacki, Nanomechanical properties of iron nitrided produced on 42CrMo4 steel by controlled gas nitriding and laser heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds* 706 (2017) 63-75
- [81] D. Panfil-Pryka, M. Kulka, N. Makuch-Dziarska, J. Michalski, P. Dziarski, The effect of temperature distribution during laser heat treatment of gas-nitrided 42CrMo4 steel on the microstructure and mechanical properties, *Coatings* 10 (2020) 824
- [82] M. Kulka, J. Michalski, D. Panfil, P. Wach, Laser heat treatment of gas-nitrided layer produced on 42CrMo4 steel, *Inżynieria Materiałowa* 5(207) (2015) 301-305
- [83] D. Panfil, P. Wach, M. Kulka, J. Michalski, The influence of laser re-melting on microstructure and hardness of gas-nitrided steel, *Archives of Mechanical Technology and Materials* 36 (2016) 18-22
- [84] M. Kulka, D. Panfil, J. Michalski, P. Wach, Effect of laser heat treatment parameters on the microstructure and hardness of gas-nitrided layers, *Inżynieria Materiałowa* 6(214) (2016) 328-334
- [85] M. Kulka, D. Panfil-Pryka, J. Michalski, P. Wach, Modelling of the effects of laser modification of gas-nitrided layer, *Archives of Materials Science and Engineering* 88(2) (2017) 59-67

- [86] D. Panfil-Pryka, M. Kulka, P. Wach, J. Michalski; Microstructure and wear resistance of gas-nitrided steel after laser modification, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 85(1) (2017) 12-20
- [87] M. Makuch, M. Kulka, P. Dziarski, D. Przystacki, Laser surface alloying of commercially pure titanium with boron and carbon, *Optics and Lasers in Engineering* 57 (2014) 64-81
- [88] J. Ion, K. Esterling, M. Ashby, A second report on diagrams of microstructure and hardness for heat-affected zones in welds., *Acta Metallurgica* 32 (1984) 1949-1962
- [89] W. Li, K. Esterling, M. Ashby, The transformation hardening of steel – II. Hypereutectoid steels, *Acta Metallurgica* 34 (1986) 1533-1543
- [90] N. Makuch, P. Dziarski, M. Kulka, The effect of laser treatment parameters on the temperature distribution and thickness of laser-alloyed layers produced on Nimonic 80A-alloy, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing* 83 (2017) 67-78
- [91] H. Chełmiński et al., Characteristics of steel. C series, Alloy constructional steels. Tom 1, część 1, Steels for the quenching and tempering. Institute of Ferrous Metallurgy,” Gliwice, 1975.
- [92] W. C. Oliver, G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 7 (1992) 1564-1583
- [93] J. Woiregard, J. Dargentou, C. Tromas, V. Audurier, A new technology for nanohardness measurements: Principle and applications, *Surface & Coatings Technology* 100-101 (1998) 103-109
- [94] T. Takahashi, J. Burghaus, D. Music, R. Dronskowski, J. Schneider, Elastic properties of γ' -Fe₄N probed by nanoindentation and ab initio calculation, *Acta Materialia* 60 (2012) 2054-2060
- [95] J. S. Chen, C. Yu, H. Lu, Phase stability, magnetism, elastic properties and hardness of binary iron nitrides from first principles, *Journal of Alloys and Compounds* 625 (2015) 224-230
- [96] C.H. Cheng, M. T. Nguyen, T.S. Leu, I.L. Chang, M.L. Liao, S.V. Panin, A.V. Panin, Magnetic and Mechanical Properties of Deformed Iron Nitride γ -Fe₄N, *Journal of Applied Mathematics*, (2015) 238730
- [97] T. Gressmann, M. Wohlschlogel, S. Shang, U. Welzel, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, Z. K. Liu, Elastic anisotropy of γ' -Fe₄N and elastic grain interaction in γ' -Fe₄N_{1-y} layers on α -Fe: First-principles calculations and diffraction stress measurements, *Acta Materialia* 55 (2007) 5833-5843
- [98] E. Zhao, H. Xiang, J. Meng, Z. Wu, First-principles investigation on the elastic, magnetic and electronic properties of MFe₃N (M=Fe, Ru, Os), *Chemical Physics Letters* 55 (2007) 5833-5843

- [99] C. Zhang, M. Yan, Y. You, H. Chen, F. Zhang, B. Bai, L. Chen, Z. Long, R. Li, Stability and properties of alloyed ϵ -(Fe_{1-x}M_x)₃N nitrides (M=Cr, Ni, Mo, V, Co, Nb, Mn, Ti and Cu): a first-principles calculations., *Journal of Alloys and Compounds* 615 (2014) 854-862
- [100] Y. J. Shi, Y. L. Du, G. Chen, First-principles study on the elastic and electronic properties of hexagonal ϵ -Fe₃N, *Computation Materials Science* 67 (2013) 341-345
- [101] W.H. Zhang, Z.Q. Lv, Z.P. Shi, Z.H. Wang, W.T. Fu, Electronic, magnetic and elastic properties of ϵ -phase Fe₃X (X=B, C,N) from density functional theory calculation., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 2271-2276
- [102] T. Gressmann, A. Leineweber, E. J. Mittemeijer, X-ray diffraction line-profile analysis of hexagonal ϵ -iron nitride compound layers: composition–and stress–depth profiles, *Philosophical Magazine* 88(2) (2008) 145-169
- [103] R. Niewa, D. Rau, A. Wodylus, K. Meier, M. Hanfland, M. Wessel, R. Dronskowski, D. Dzivenko, R. Riedel, U. Schwarz, High pressure-high temperature single crystal growth, ab initio electronic structure calculation and equation of state of Fe₃N_{1+x}, *Chemistry of Materials* 21(2) (2009) 392-398
- [104] V. D. I. Normen, „VDI 3198,” *VDI verlag*, 1991.
- [105] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Bilalis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *Journal of Materials Processing Technology* 143-144 (2003) 481-485
- [106] T. Hirsch, F. Hoffmann, P. Mayr, Röntgenographische untersuchungen mikrostruktureller kenngrößen von verbindingsschichten gasnitrierter stähle, *Härterei-Technische Mitteilungen* 51(6) (1996) 390-398.
- [107] T. Hirsch, F. Hoffmann, P. Mayr, Effect of different compound layer and base material microstructures on microstrain and domain size of nitrided steel, *Surface Engineering* 14(6) (1998) 481-488.
- [108] I. Kraus, N. Ganev, G. Gosmanova, H.D. Tietz, L. Pfeiffer, S. Böhm, Residual stress measurement in alumina coatings, *Materials Science and Engineering A* 199 (1995) L15-LI7.
- [109] „Technical card of Lucefin Group according to ISO 683-2: 2018 standards, 2018,” [Online]. Available: https://www.lucefin.com/wp-content/files_mf/152353604042CrMo4.pdf. [Data uzyskania dostępu: 15. 11. .2020].
- [110] „Data of Xingsheng Special Steel company,” [Online]. Available: <http://www.round-bars.com/products/aisi-4140-steel/>. [Data uzyskania dostępu: 15 11 2020].
- [111] M.F. Yan, Y.Q. Wu, R.L. Liu, Plasticity and ab initio characterizations on Fe₄N produced on the surface of nanocrystallized 18Ni-maraging steel plasma nitrided at lower temperature, *Applied Surface Science* 255 (2009) 205-210

- [112] T. Weber, L. Wit, F. Saris, A. Königer, B. Rauschenbach, G. Wolf, S. Krauss, Hardness and corrosion resistance of single-phase nitride and carbide on iron., *Materials Science and Engineering A* 199 (1995) 205-210
- [113] F.M. Gao, Theoretical model of intrinsic hardness, *Phys. Rev. B* 73 (132104) (2006) 1-4

ABSTRACT

Laser modification of gas-nitrided layer produced on 42CrMo4 steel

A thorough analysis of literature data on the nitriding process of steel and other metal alloys was carried out in this paper. It was found that controlled gas nitriding is a process in which it is relatively easiest to control the nitriding potential of the atmosphere and control it in order to obtain nitrided layers with the appropriate phase composition in the shortest possible time. Simultaneously, laser modification of nitrided layers with or without melting creates new possibilities for influencing the microstructure and properties of surface layers produced on metals and their alloys. Laser heat treatment processes of nitrided layers have not yet been sufficiently developed and described, especially there is a lack of data in the literature on laser-modified nitrided layers without remelting. In this work, the controlled gas nitriding was used to produce nitrided layers on 42CrMo4 steel. The microstructure after controlled gas nitriding consisted of a compound zone $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ with a thickness of approx. 20 μm or 8 μm and a diffusion zone containing nitric sorbite with γ' phase precipitates. Appropriate parameters of laser heat treatment were selected to enable the production of laser-modified nitrided layers both with and without remelting. Laser-modified nitrided layers with increased hardness and increased resistance to wear by friction compared to nitrided layers were produced. The microstructure of the hybrid layer, which was gas-nitrided and laser-modified with remelting with argon shielding consisted of a re-melted zone with coarse-grained nitric martensite, a heat-affected zone with fine-grained nitric martensite and possible precipitates of γ' phase, and a non-laser modified diffusion zone with nitric sorbite and γ' precipitates. The microstructure of the hybrid layer, which was gas-nitrided and laser-modified without remelting consisted of a compound zone $\varepsilon+(\varepsilon+\gamma')$ of modified morphology, mainly in the case of the more compact and less porous ε phase, a heat-affected (partially hardened diffusion zone) with nitric martensite and possible precipitates of γ' phase and a diffusion zone not subjected to laser modification with nitric sorbite and γ' precipitates. In some cases, there was a partial remelting of the compound zone. Thanks to the laser heat treatment of the nitrided layer without remelting, a modified microstructure and more favorable properties of the compound zone were obtained, especially in the case of the nitride zone ε (Fe_{2-3}N), which was characterized by greater compactness and lower porosity, which resulted in an increase in hardness and Young's modulus, were obtained. The dimensions of the laser-modified nitrided layers (the depths and widths of laser tracks) can be predicted using both numerical methods and the model of temperature distribution developed by Ashby and Esterling.